

金屬超微粒子
の陽電子消滅

土 屋 良 海

報告書号 甲第 1089 号

まえがき

この研究は、陽電子消滅法によって金属微粒子の電子状態を実験的に求めることを目的として始められた。

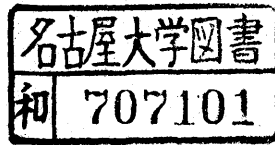
金属微粒子については、希ガス中蒸発法による製法が上田良二教授および紀本和男教授らのグループによって開発され、粒子寸法の制御などが比較的确实になし得るようになっていた。こうして製作された超微粒子の外形、寸法、結晶構造などが主として電子顕微鏡および電子線回折を実験手段として同じグループによって詳細に研究されていた。これらのグループから直接に製法などに関する指導を受けることによって素性の明らかな試料を容易に製作することができた。

またこの試料を陽電子消滅法により研究する試みは、幸いに東北大厚金属材料研究所附属材料試験炉利用施設の共同利用計画の一部として採択され、陽電子源の製作、陽電子角相関測定装置の使用等について便宜をはかっていたことができた。

本研究が比較的順調に進められたのは、上記のグループならびに施設の方々の御援助の賜である。

本論文では、研究の目的、金属超微粒子の物性に関する従来の研究、および陽電子消滅法の原理と陽電子消滅実験によって得られる情報について第1章に、金属超微粒子の製作および比較のためのバルク試料の調製など試料に関する記述と、陽電子消滅の角相関実験および寿命測定実験の具体的方法について第2章に、試料を真空中におい

た場合の角相関曲線とアルゴンガス中
および希薄な空気中に曝した時の角相
関曲線， それに加えて Au 超微粒子を試
料としたときの陽電子寿命の実験結果
について第3章に， 以上の実験結果に
基づいて超微粒子中の電子および陽電
子それぞれの状態について議論を行い，
超微粒子の電子状態の特徴についての
情報を得る過程について第4章に記述
する。 第5章では本研究の結論を述べ
た。 尚， 金属表面に陽電子が束縛され
る効果について， その束縛エネルギー
の大小で議論されるが， このエネルギ
ーの計算を Appendix I に， 金属超微粒
子の表面でポジトロニウムが生成され
る場合の生成可能な条件についての考
察を Appendix II に記述した。



目次

| | | |
|------|-------------|----|
| 第1章 | 序論 | 1 |
| § 1. | 金属超微粒子 | 1 |
| § 2. | 陽電子消滅実験の原理 | 6 |
| 第2章 | 実験方法 | 21 |
| § 1. | 試料の製作 | 21 |
| 1-1. | 金属超微粒子試料 | 21 |
| 1-2. | バルク試料 | 29 |
| § 2. | 陽電子消滅実験 | 30 |
| 2-1. | 2 π 角相関 | 30 |
| 2-2. | 陽電子の寿命 | 43 |

第3章 実験結果 51

- § 1. 単純金属の角相関曲線 51
- § 2. 貴金属の角相関曲線 69
- § 3. 遷移金属の角相関曲線 77
- § 4. 真空気中の金属超微粒子
の角相関曲線 82
- § 5. Au 超微粒子中の陽電子の
寿命 85

第4章 議論 91

- § 1. 金属超微粒子中の陽電子
の状態 92
- § 2. 金属超微粒子中の電子
の状態 99
- § 3. 角相関曲線から得られる
知見 104

| | | |
|--------------|---|-----|
| 第 5 章 | 結 論 | 140 |
| 謝 辞 | | 147 |
| Appendix I | | |
| | 金属表面における陽電子の 束縛エネルギーの計算 | 149 |
| Appendix II | | |
| | ポジトロニウムの生成 | 156 |
| Appendix III | | |
| | Compton Profile of Ultra- Fine Particles of Copper | 173 |
| 文 献 | | 179 |

第1章 序論

§ 1. 金属超微粒子

最近物性研究の分野に盛んに応用されるようになった陽電子消滅法⁽¹⁾を利用して、金属超微粒子⁽²⁾の電子状態を明らかにすることが本研究の目的である。

金属超微粒子とは金属の微粉末のうちでも特に寸法の小さいもので、そのために巨視的なバルク試料と異なる物性を示すものであるとここでは定義する。超の字をつける限界の粒径は、久保効果⁽³⁾や超伝導現象では約 100 \AA ⁽⁴⁾、強磁性や触媒作用ではそれよりもやや大きく数 100 \AA と見積られている。⁽¹⁾⁽⁵⁾

超微粒子の1例として直径 100 \AA の球状をした Al 金属をとりあげ、超微

粒子の特徴を明らかにしておこう。この球の中には約 2.3×10^4 個の Al 原子が含まれる。この数は 1 mol すなわち約 27 g の Al 結晶中に含まれる原子数 6×10^{23} 個にくらべて桁違いに少ない。フェルミ準位 E_F 近傍での電子のエネルギー準位間隔の平均 δ は、伝導電子の数を N とすると

$$\delta = (4/3)(E_F/N) \quad (1.1)$$

で近似的に与えられ、⁽³⁾ Al に対する E_F の値約 11.7 eV とこの例の場合の電子数、 6.9×10^4 個を使うと δ の値は約 1.7×10^{-4} eV となる。この値は温度が 2 K の場合の熱エネルギーと同程度である。したがってエネルギー準位の不連続性の影響は極低温において電子物性を測定したとき顕著に現われることが

予想される。次にこの超微粒子で、表面に並ぶ原子の数が全原子数に対してどのくらいの割合を占めるかを調べよう。この割合は近似的に

$$4\pi(R/a)^2 / \{(4/3)\pi(R/a)^3\} \quad (1.2)$$

で与えられる。ここで R は球の半径、 a は原子の直径である。今の例では $R=50A$ 、 a は Al の原子直径で $2.9A$ と見積ると、式(1.2)の値は約18%に達することになる。バルク試料として例えば $R=0.5\text{ cm}$ の Al 球をとると表面層の割合は $1.8 \times 10^{-5}\%$ となり、これに比較して超微粒子の値が非常に大きいことが理解できる。このように表面層が大きな割合を占めることの影響はフォノンの振動分布の変化(フォノンのソフト化)によって超伝導遷移温度を変

化させたり⁽⁴⁾、バルクと違った融解温度を与えたりしている⁽⁶⁾。またこの特徴から表面近傍における電子を実験的に研究しようとする場合には、超微粒子が優れた試料となり得ることが予想される。

超微粒子のエネルギー準位が顕著な離散性を持つことの効果は久保効果として知られ、理論的研究およびそれを裏づけようとする実験的研究⁽⁷⁾がおこなわれてきている。また表面層によるフォノンのソフト化の効果によって、超伝導遷移温度の粒径依存性⁽⁴⁾や融点の粒径依存性の説明⁽⁶⁾がおこなわれてきている。

以上のように比較的よく研究されている対象ではなく、本研究では超微粒子の電子状態、ことに表面近傍の電子の状態を実験的に明らかにしようとして試みた。

表面に關する実験を行うためには、
薄膜を試料として用いることが多い。
しかし薄膜では基板による歪や基板と
試料との境界面の影響が必然的に入る
など好ましくない点がある。これに対
して超微粒子試料は、表面が平面でな
く球面である、とか多数の粒子の粒径
を揃えることが実験的に困難である、
などの欠点を持つかわりに、基板の影
響が全く無いという長所を持つ。この
長所を最大限に生かす実験のひとつが
陽電子消滅の実験であろう。この理由
は第4章で詳細に述べる。

金属超微粒子の製法、結晶構造、形
態、諸物性ならびに応用などに関する
詳細は参考文献の(2)を参照されたい。

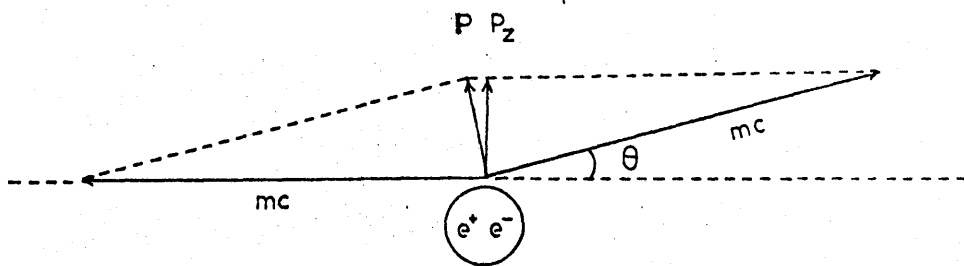
§ 2. 陽電子消滅実験の原理

電子の反粒子である陽電子は物質中の電子と対消滅して光子を発生する。エネルギー保存の法則からこの光子のエネルギーの総和は電子と陽電子の静止エネルギーの和 $2mc^2$ (m : 電子, 陽電子の質量, c : 光速) となることが知られている。また発生する光子の運動量は mc の程度であり, これは消滅した陽電子-電子対の運動量に較べて非常に大きい。したがって, 運動量保存の法則を満足するためには2個以上の光子の発生が必要となる。2個の光子を放出する過程(2 γ 過程)と3個の光子を放出する過程(3 γ 過程)に関する消滅断面積をそれぞれ σ_2 および σ_3 とすると, これらの2つの消滅断面積の比は次式で与えられる⁽⁸⁾。

$$\sigma_3/\sigma_2 \approx \alpha$$

(1.3)

ここで α は微細構造定数で $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ である。さらに多数の光子が放出される過程の断面積は α の冪乗で減少する。したがって、陽電子-電子対の消滅過程はそのほとんどが2光子過程である。



$$P_z = mc \cdot \theta$$

図1. 運動量保存の関係：全運動量 P を持つ陽電子-電子対が消滅し 0.511 MeV の2個の光子が発生する。
 $mc \gg P$ であるから、運動量の z 成分は、 $P_z = mc \cdot \theta$ で与えられる。

最初に、2つの過程によって発生する2個の光子の角相関(2つの角相関)の実験について考えよう。全運動量 P (電子の運動量 P_- と陽電子の運動量 P_+ との和)を持った消滅対から、エネルギー $-mc^2$ 、運動量 mc を持った光子が2個放出される。消滅の前後で運動量が保存されなければならないから、2個の光子の運動量の和は P となる。 $P \ll mc$ であるから、座標軸 z を図1のよりにとれば2個の光子が作る角度の 180° からの偏角 θ と P の z 成分 P_z とは $\theta = P_z / mc$ の関係で結ばれる。言替えば θ は mc を単位として測った消滅対の運動量である。したがって、陽電子の状態が既知ならば、光子対の計数率を種々の θ について測定することにより電子の運動量分布を知ることができることになる。

以上は半古典的な議論であるが、詳しい解析を行なうには量子力学的な取扱が必要となる。陽電子と電子が共に自由であると仮定すると、その過程による消滅断面積 σ_2 は次式によって与えられる。(9)

$$\sigma_2 = \frac{\pi r_0^2}{\gamma+1} \left\{ \frac{\gamma^2+4\gamma+1}{\gamma^2+1} \ln(\gamma+\sqrt{\gamma^2+1}) - \frac{\gamma+3}{\sqrt{\gamma^2+1}} \right\} \quad (1.4)$$

ここで $\sigma = \sqrt{(1-v^2/c^2)}$, $r_0 = e^2/mc$ (電子の古典的半径), v は電子の速度である。 $v \ll c$ のときは,

式 (1.4) は近似的に

$$\sigma^2 = \pi r_0^2 c/v \quad (1.5)$$

となるから、陽電子位置における電子密度を n とすれば全消滅速度 Γ は

$$\Gamma = \sigma_2 v n = \pi r_0^2 c n$$

(1.6)

となり、電子密度 n に比例することかわかる。

金属中の電子を取扱う場合は、その速度の最大値はフェルミ速度 v_F である。金属フェルミ・エネルギー E_F は $5 \sim 10$ eV であるから、 v_F は 10^8 cm/s の程度で光速 c に比較してはるかに小さい。したがって、この場合には、式(1.5)、式(1.6)を十分に良い近似式として使うことができる。

2.5 角相関実験の解析のためには、全消滅速度 Γ ではなく光子対の波数ベクトル K に依存する消滅速度 $\Gamma(K)$ を知る必要がある。運動量 $P = \hbar k_-$ の電子と $P_+ = \hbar k_+$ の陽電子が消滅して全運動量 $P = P_- + P_+ = \hbar K$ を持つ光子対が放出される過程に対するハミルト

ニアンは次式で表わされる⁽¹⁰⁾。

$$H = \text{const.} \sum_{\mathbf{k}_-} \sum_{\mathbf{k}_+} a_{\mathbf{k}_-} b_{\mathbf{k}_+} \delta_{\mathbf{k}_- + \mathbf{k}_+, \mathbf{K}} \quad (1.7)$$

$a_{\mathbf{k}_-}$, $b_{\mathbf{k}_+}$ はそれぞれ波数 \mathbf{k}_- の電子および \mathbf{k}_+ の陽電子に対する消滅演算子であり, $\delta_{\mathbf{k}_- + \mathbf{k}_+, \mathbf{K}}$ は運動量保存則を, 添字 -, + はそれぞれ電子と陽電子を表わす。 $a_{\mathbf{k}_-} b_{\mathbf{k}_+}$ をそれぞれの場の演算子 $\tilde{\phi}_-$, $\tilde{\phi}_+$ で展開し, \mathbf{k}_- , \mathbf{k}_+ についての和をとると, 全運動量 $\mathbf{P} = \hbar \mathbf{K}$ を持つ光子対の放出に対するハミルトニアンとして

$$H = \text{const.} \int d^3\mathbf{r} \exp\{-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}\} \tilde{\phi}_-(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_+(\mathbf{r}) \quad (1.8)$$

が得られる。このハミルトニアンを摂動ハミルトニアンとして摂動論を適用すると, \mathbf{P} と $\mathbf{P} + d\mathbf{P}$ の間の運動量を持つ

つ陽電子 - 電子対が消滅して K と $K+dK$ の間の波数を持つ光子対が放出される速度, すなわち陽電子 - 電子対の運動量に依存する消滅速度 $\Gamma(K) dK$ を求めることができる⁽¹¹⁾。

$$\Gamma(K) dK = \text{const.} \int \int d^3r d^3r' \exp\{-iK \cdot (r-r')\} \times \langle \phi(r') \phi_+^+(r') \phi_+(r) \phi_-(r) \rangle \quad (1.9)$$

ここで $\langle \dots \rangle$ は 1 個の陽電子と N 個の電子とを含む多粒子系の始状態についての平均を表わす。この式で $\Gamma(K)$ を K について積分することによって全消滅速度を求めると,

$$\Gamma = \text{const.} \int d^3r \langle \phi_-^+(r) \phi_-(r) \phi_+^+(r) \phi_+(r) \rangle \quad (1.10)$$

となり, 全消滅速度 Γ は陽電子位置での電子密度に比例することが示される。

その比例定数は式(1.10)と式(1.5)と比較することによって得られる。

$$\Gamma = \frac{\pi r_0^2 c}{V} \int d^3 r \langle \tilde{\phi}_-^+(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_-(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_+^+(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_+(\mathbf{r}) \rangle . \quad (1.11)$$

ここで V は規格化の体積である。

1個の陽電子と N 個の電子が存在する場合、 j 番目の電子の波動関数 ψ_-^j と陽電子の波動関数 ψ_+ を用いて、その電子の消滅速度 $\Gamma_j(\mathbf{K})$ を式(1.9)から導びくことができる⁽⁸⁾。

$$\Gamma_j(\mathbf{K}) d^3 K = \frac{\pi r_0^2 c}{(2\pi)} \left| \int d^3 r \exp(-i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}) \psi_-^j(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) \right|^2 d^3 K . \quad (1.12)$$

すなわち、消滅速度 $\Gamma_j(\mathbf{K})$ は電子と陽電子の波動関数の積のフーリエ成分の2乗(運動量密度)に比例する。式(

1.12) によって角相関曲線を求める場合には、陽電子の波動関数を知る必要がある。金属中に入射した陽電子の場合これは次のように簡単に取扱うことができる。陽電子源から放出された陽電子は金属中に入射して電子やフォノンと非弾性散乱を繰返して 1ps 程度の極めて短時間にその運動エネルギーを失い、試料の温度 T に相当するエネルギー $k_B T$ (k_B : ボルツマン定数) を持つ熱陽電子となる。⁽¹²⁾ 試料の温度が室温程度の場合には熱陽電子の運動量の大きさは電子の平均の運動量の大きさに較べて十分小さく、したがって陽電子 - 電子対の運動量は電子だけの運動量と等しいと考えるよい。すなわち、この熱陽電子は近似的に $k_+ = 0$ の状態にあると考えるよく、陽電子の波動関数 $\psi_+(r)$ は r によらない一定値

$1/\sqrt{V}$ とおくことができる⁽⁸⁾。一方、電子-陽電子の相互作用を無視すれば、電子の状態は平面波で近似的に記述される。

$$\psi_{-}^j = \psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}_{-} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.13)$$

これを式(1.12)に代入することによって $\Gamma_j(\mathbf{K})$ は次の式に書替えられる。

$$\Gamma_j(\mathbf{K}) d^3\mathbf{K} = \Gamma_{\mathbf{k}}(\mathbf{K}) d^3\mathbf{K} = \frac{r_0^2 \pi c}{(2\pi)^3} \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{k}_{-}} \delta_{\mathbf{K}, \mathbf{k}_{-}} d^3\mathbf{K} \quad (1.14)$$

消滅速度 $\Gamma(\mathbf{K})$ は式(1.14)で、電子のあらゆる可能な状態についての和をとることによって得ることができる。

2θ角相関の実験では、図2のように1次元スリット系を使用する⁽¹³⁾。この場合、可能検出器の移動方向を区方

向とすれば，波数ベクトル K の x , y 成分についてすでに積分された消滅速度 $\Gamma(K_z)$ が測定される。この消滅速度 $\Gamma(K_z)$ は次の式で与えられる。

$$\Gamma(K_z) = \frac{2\pi r_0^2 c}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dK_x dK_y f(K) \quad (1.15)$$

ここで $f(K)$ はフェルミ分布関数である。室温程度の金属では $f(K)$ は絶対零度におけるフェルミ分布で近似することができ。

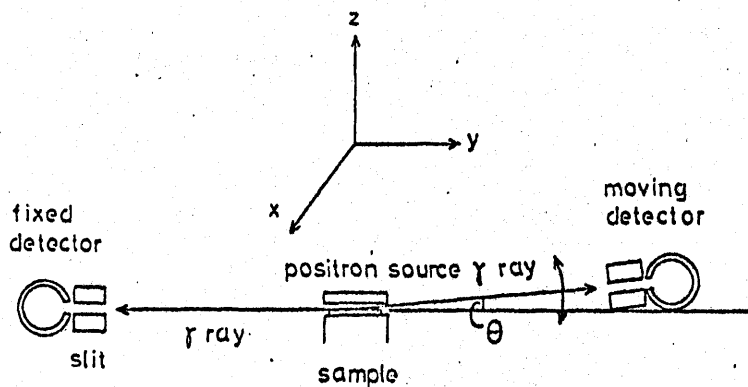
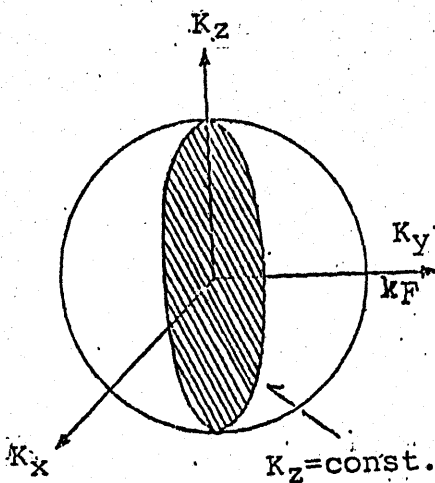


図2. 1次元スリット系を持つ実験装置の模式図: スリットは紙面垂直方向 (x 方向) に伸びている。右のスリットは, 試料位置を中心として, 検出器と共に z 方向 ($\theta \approx 0$) に移動させることができる。 θ を変えて θ 線の同時計数を行う。

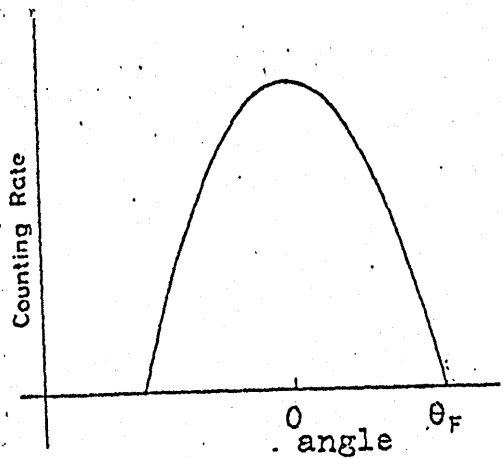
この場合には式(1.15)の積分は、図3(a)に示したように、半径 k_F のフェルミ球を $K_z = \text{const.}$ の平面で切って得られる断面の面積を与える。すなわち、

$$\Gamma(K) = \frac{r_0^2 c}{2\pi} (k_F^2 - K_z^2), \quad K_z < k_F \quad (1.16)$$

$$= 0 \quad \cdot \quad K_z > k_F$$



(a)



(b)

図3. 自由電子ガスのフェルミ球(a)とその角相関曲線(b): 自由電子ガスの $\Gamma(K_z)$ は $K_z = \text{const.}$ のフェルミ球の断面面積に比例する。 $\theta = \hbar K_z / mc$ であるから、 $\theta = 0$ に頂点を持つ角相関曲線が得られる。

となる。これは $K_z = 0$ に頂点を持つ放物線を表わす。

測定される量は、種々の θ に対する計数率 $N(\theta)$ である。すなわち θ を変数と考えたとき $N(\theta)$ は角相関曲線であらわす。この $N(\theta)$ は、 K_z 成分に関する消滅速度 $\Gamma(K_z)$ に比例し、 θ は K_z に比例するから、測定される角相関曲線 $N(\theta)$ もまた、自由電子気体が試料の場合には $\theta = 0$ に頂点をもつ放物線となる。実際に、アルカリ金属をはじめ多くの単結金属では、角相関曲線が自由電子モデルに基づいて計算した放物線とよく一致することが知られている。⁽¹⁴⁾ これらの金属に対しては、図3(b) に示すように、 $N(\theta)$ の放物線が θ 軸を切る点の θ の値 (以後カットオフと呼び、 θ_F であらわす) から $P_F = mc \theta_F$ の関係を用いてフェルミ運動量

P_F を実験的に求めることができる。また角相関曲線の半値幅 (full width at half maximum, 以後 FWHM と呼ぶ) は $\sqrt{2}\theta_F$ で与えられるから, FWHM を求めることによってフェルミ運動量に関する知見を得ることが出来る。以上が 2θ 角相関実験の原理である。

次に陽電子寿命の測定の原理とそれから得られる情報について述べよう。物質中の陽電子の数 n_+ は, 時間 t と共に指数関数的に減少することが知られている。

$$n_+(t) = n_+(0) \exp(-t/\tau). \quad (1.17)$$

この式での τ を陽電子の平均寿命あるいは単に寿命と呼ぶ。 τ と全消滅速度 Γ との関係は次の式で与えられる。⁽¹⁰⁾

$$\tau = 1/\Gamma.$$

(1.18)

式(1.11)で示したように Γ は陽電子位置での電子密度に比例するから、寿命 τ を測定することによって電子密度に関する情報を得ることが出来る。

第2章 実験方法

§ 1 試料の製作

1-1 金属超微粒子試料

金属超微粒子の製法に関しては種々の方法が報告されているが⁽¹⁵⁾、本研究では希ガス中蒸発法を用いて超微粒子試料を製作した。希ガス中蒸発法は、低圧（数 Torr ~ 数 10 Torr）の He, Ar 等の希ガス中で金属を蒸発させ超微粒子を得る方法である。希ガス蒸発法によって製作された金属超微粒子についてはその製法および結晶構造が紀本、上田等により詳細に研究されており、⁽¹⁶⁾得られた金属超微粒子が比較的清浄な表面を持つこと、粒径分布を制御し得ること、超微粒子の内部に双晶境界以外の格子欠陥をほとんど含まないことなどが明らかにされている。

図4に実験に用いた金属超微粒子作製装置の概要を示す。通常の真空蒸発装置、希ガスと蒸発装置内に導入するための糸、マノメータおよび超微粒子の回収糸から構成される。パイレックス製真空鐘の中心部にベリリアの坩堝を直径0.6mmのW線を用いて電極間に釣下げ、図5に示すようにこのW線と坩堝に直接巻きつけて加熱を行った。電熱線の温度を2000°C程度以上にするとベリリアと電熱線が反応し、断線の原因となる。これを防ぐため、電熱線の回りをMo製の反射板で囲み電熱線の温度が比較的低くても試料を蒸発させることができるようにした。このとき、電熱線と反射板の間隔は約1mm内外が適当である。これ以上の間隔では反射板の温度が坩堝の温度に較べて低すぎ、蒸発した金属がほとんど反

射板に付着してしまふので超微粒子の
収量が著しく減少する。一方間隔が狭

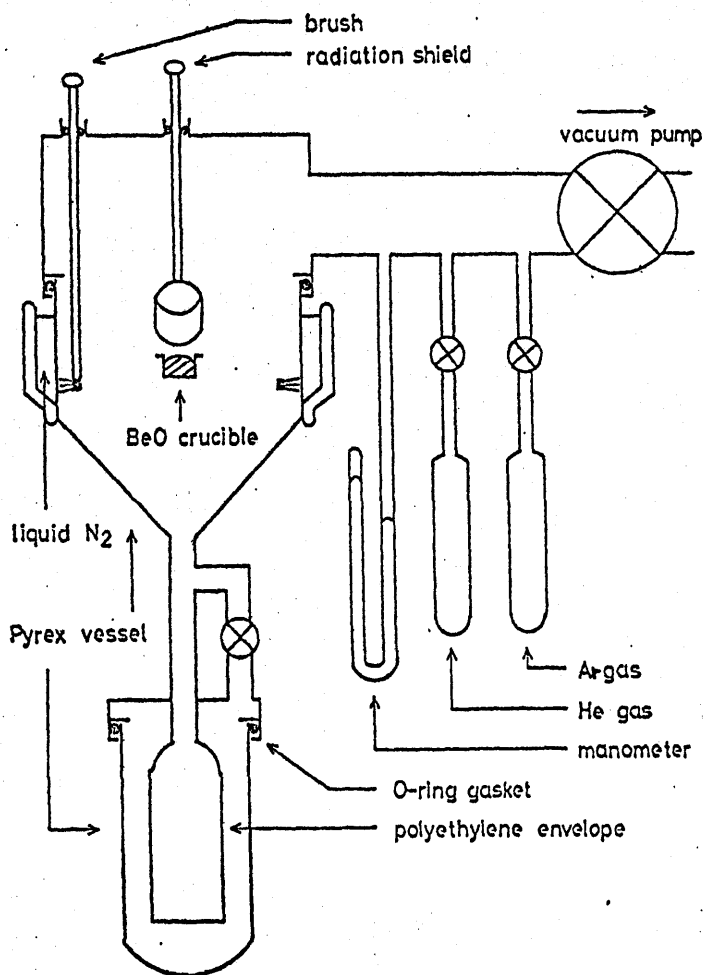


図4. 希ガス中蒸発法による超微粒子製作装置: 陽
電子消滅の場合には、ポリエチレンの袋、コンプトン
・カロフィル測定用装置の代わりに図6の回収容器を
用いる。

すぎると、電熱線と反射板が接触するおそれがある。試料の蒸発に要する電力は、Ni, Pd等の高融点物質で450 W ~ 500 W程度である。

超微粒子作製の手順は次のとおりで

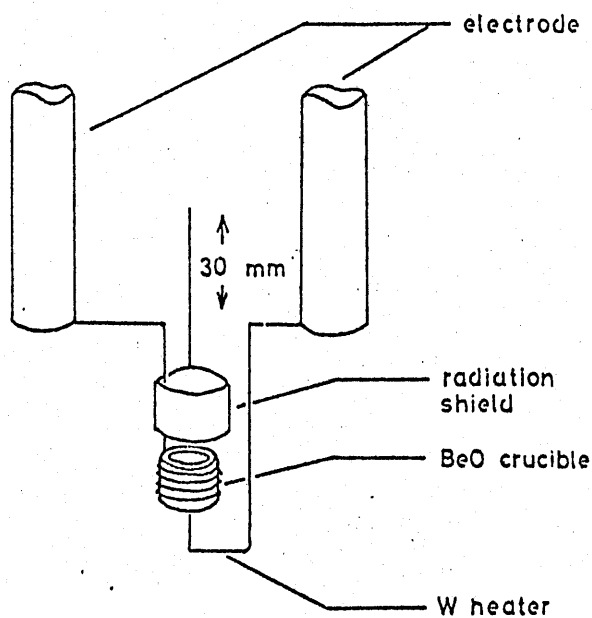


図5. 坩堝，ヒーターおよび反射板の配置図： 直径0.6 mmのW線とベリリウム坩堝は直接巻付けてヒーターとする。反射板は上下可能で金属の蒸発時には坩堝の回りを取囲んでいる。ヒーターと反射板の間隔は約1 mm内外である

ある。坩堝に材料を入れ $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$ Torr 以下の真空で一昼夜排気した後、坩堝の温度を上げ材料を溶解して脱ガスを行う。次に $1 \sim 2$ Torr の He ガスを真空鐘に導入し、このガス雰囲気中で材料を蒸発させる。蒸発した金属原子は He ガスと非弾性散乱を繰り返しながら凝結し金属超微粒子を形成する。金属超微粒子は液体窒素で冷却されている真空鐘の内壁に付着する。

酸化を防ぐために、超微粒子試料は真空中で図6の回収容器中に回収し直接真空封入した。この容器はパイレックス・ガラス製の本体と真鍮製の蓋からなり、Oリング・ガスケットを用いて真空を保つ。図4に示したポリエチレン袋の代わりにこの容器を真空鐘の底にウィルソン・シールを用いた継手で接続する。試料を回収した後で図の

P点の部分のガラス管を溶融し、試料と真空封入する。この試料を用いて角相関の実験を行う手順については2で詳細に述べる。

希ガス中蒸発法による作製される超微粒子の粒径分布は、真空鐘に導入する希ガスの種類とその圧力、金属の蒸発速度、真空鐘の大きさ等の条件に依存している。本実験では1~2 TorrのHeガス中で、 $0.05 \text{ cm}^3/\text{h}$ 程度の蒸

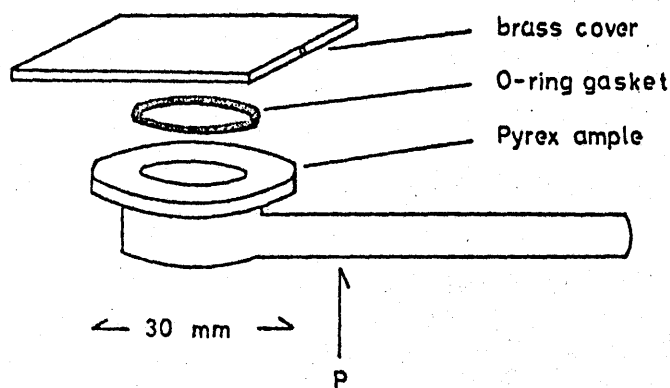


図6. 金属超微粒子回収容器: 本体はパイレックス・ガラス製、蓋は真鍮製で、O-リングを用いて真空を保つ。超微粒子を回収した後で、P点を溶融封入する。

発速度で金属材料を蒸発させた。この条件の下では使用した超微粒子製作装置で得られる超微粒子の粒径は100~200 Å であることが明らかにされている。⁽¹⁷⁾ 角相関の1回の測定に用いる金属超微粒子の量は固体の体積に換算して約0.3 cm³ である。これはNMRや磁化率等の物性実験に必要な量の100倍以上である。

希ガス中蒸発法による製作された金属超微粒子は、すでに、Crなど極めて希な例外を除いてバルクと同じ結晶構造を持ち、さらに空気さらされたい試料の場合にはほとんど酸化被膜を持たないことが知られている。⁽¹⁶⁾⁽¹⁸⁾ すなわち、金属超微粒子膜(超微粒子が基板上に2次元的に配列した膜)の電気抵抗の測定結果は、空気さらされたい試料での超微粒子間の接触が金属的

であることと示している。(19) しかし、本実験で作製した金属超微粒子の酸化がどの程度であるかを知るために、酸化し易いと予想される Al 超微粒子について X 線回折実験を行った。その回折図形を図 7 に示す。得られた回折線は

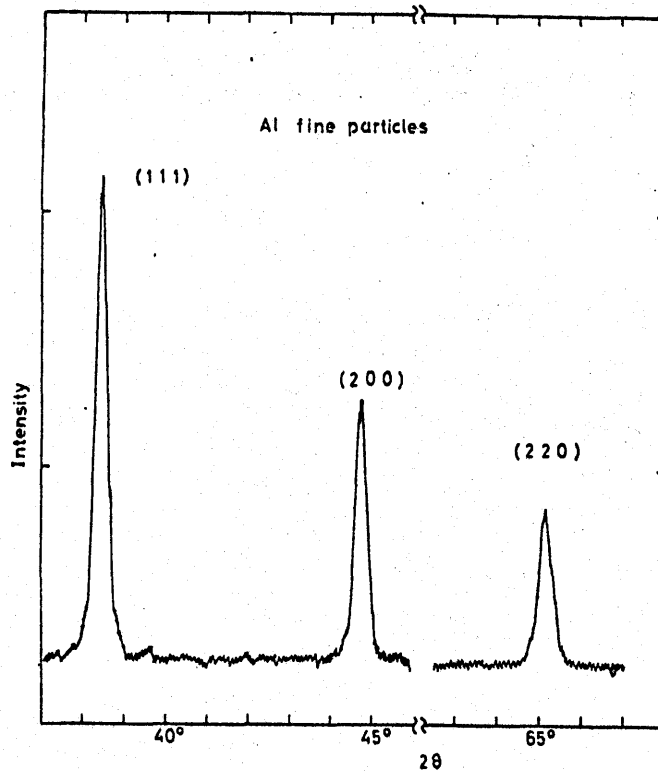


図 7. Al 超微粒子の X 線回折図形： 超微粒子を Ar ガスと共に約 15 μm 厚のポリエチレン袋に封入して、Cu K α 線を用いて測定した。

バルク試料と同じであり、酸化物による回折線はみいだすことができない。これらの結果から、希ガス中蒸発法による、て上記の手続きで製作した金属超微粒子では酸化物は僅かしか形成されていないと結論できる。

1-2, バルク試料

超微粒子試料と比較するため、各々の金属について超微粒子試料と同じ原料を用いた多結晶のバルク試料を作製した。所定の材料を石英管またはパイプックス・ガラス管に入れ、排気しながら溶融して多結晶体を作った。このようにして作製した試料の結晶粒度は十分小さいので結晶異方性の影響を除去することが出来る。この多結晶体から長さ 20 mm 幅 10 mm 厚さ 1~2 mm の長方形の板状試料を切出した。

鬆物や空格子点等による影響を去除く
ため、 10^{-6} Torr 程度の真空中で焼鈍
した。最後に表面を酸で溶かし去って
酸化物はたを除去したものを試料とし
て使用した。

§ 2. 陽電子消滅実験

2-1 2 γ 角相関

2 γ 角相関の測定に使用した陽電子
源は、 ^{64}Cu および ^{58}Co である。これら
はいずれも J M T R (日本原子力研究
所材料試験炉) で中性子照射による
生産されたものである。線源の大き
さは長さ 50 mm 幅 20 mm 厚さ 0.1 mm
であり、使用開始時の強度は約 1 Ci
/g である。これを 2枚 1組として
使用し、2 γ 角相関を測定した。

2 γ 角相関測定装置のブロック図を
図 8 に示す。使用した装置は東北大学

金属材料研究所附属材料試験炉利用施設のものである。角相関測定装置は、鉛製の試料室、スリット、NaI(Tl)シンチレーション検出器、幅幅回路および同時計数回路より構成される。γ線の検出は固定および可動検出器によって行われる。この2つの検出器の間隔は4,000 mmで、その中心に試料と線源を設置する。可動検出器とこれに

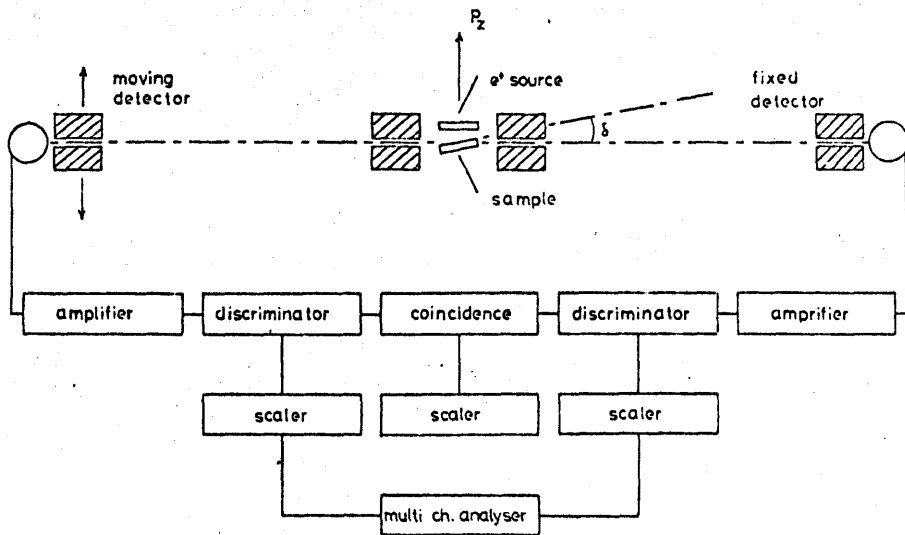


図8. 角相関測定装置のブロックダイヤグラム

附随するスリットは試料位置を中心として上下方向に回転できるアーム上に取付けられている。上下方向の回転は手動のジャッキで行う。この回転角は最大 25 m rad 程度の微小角であるから、ノギスを使用して検出器の上下方向の移動距離を測定してこの結果から角度を求めた。試料と検出器との間には図2と図8に示したようにスリットが配置されている。このスリット系で決定される本装置の角度分解能は 0.63 m rad であり、これは単純金属のフェルミ運動量のほぼ10%に相当する*。

超微粒子試料は、酸化を防ぐための真空容器(図9参照)の中で図6に示した回収容器から取出し測定を行った。

*代表的な単純金属のALのフェルミ運動量は 0.93 a.u. である。 $P_F = mc\theta$ の関係式を用いて、これは 6.8 m rad に相当する。

この真空容器は2つのサフチエニバーから構成されている。下部のサフチエニバー内には試料超微粒子を成型するための一組のピストンとシリンダーがあり、ピストンは手動または電動によって上下させることができる。この容器の中で試料をセットする手順は次の

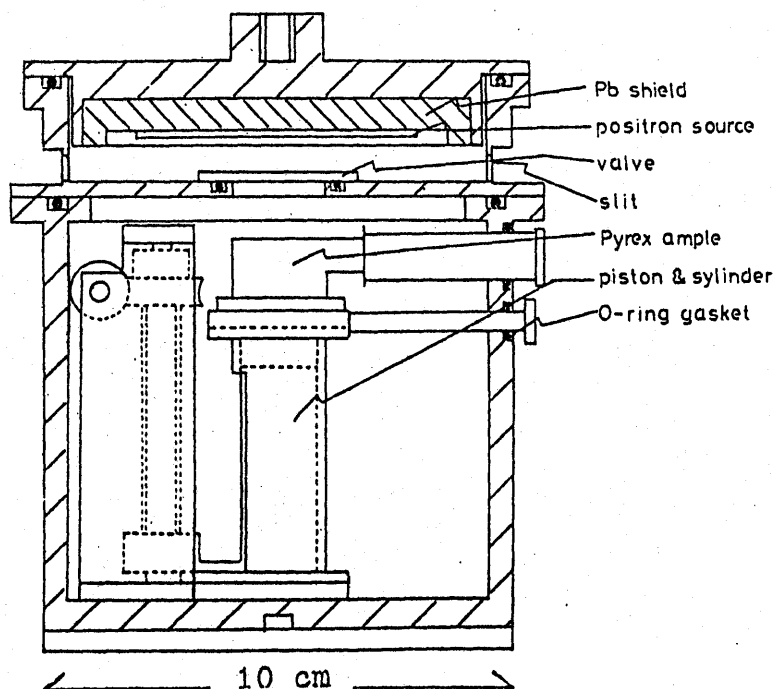


図9. 角相関測定のための真空容器

通りである。試料を封入した回収容器を図9に示すようにシリンダーの上部に装着する。上下のサブチェンバーと隔てるバルブを閉じた後、下部のサブチェンバー内を 10^{-5} Torr 程度に排気する。次に回収容器の蓋を取除き超微粒子をシリンダー内に落とし、蓋を元の位置に戻す。ピストンを手動により動かして超微粒子を直径 16 mm 厚さ 1~2 mm の円板状に圧縮成型する。このときの試料にかかる圧力は十分に小さく、超微粒子試料の見かけの密度はバルク試料の 10% を越えない程度である。回収容器とその蓋をシリンダー上部より取除いた後、真空容器を試料面と水平から約 2° 傾けて試料室のゴニオ・メータの上に据える。陽電子源を貼りつけた蓋で上部サブチェンバーを閉じて排気した後、バルブを開きピスト

トニと上昇させ試料面をスリット位置に合わせる。ここで測定順序をまとめると次のようになる。

- (1). 真空容器の中で超微粒子試料を成型する。
- (2). 真空容器を試料室のゴニオ・メータの上に固定する。
- (3). 陽電子源を貼りつけた蓋で真空容器の上部サフチエンバーを閉じて 10^{-5} Torr 以下に排気する。
- (4). 上下のサフチエンバーを隔てるバルブを開き試料をスリット位置まで上昇させる。
- (5). 計数回路のエネルギーのウィンド幅を調整する。
- (6). 計数率が最大となるように試料の位置を調整する。(図10参照)
- (7). 角度を設定し、一定時間の計数を行う。

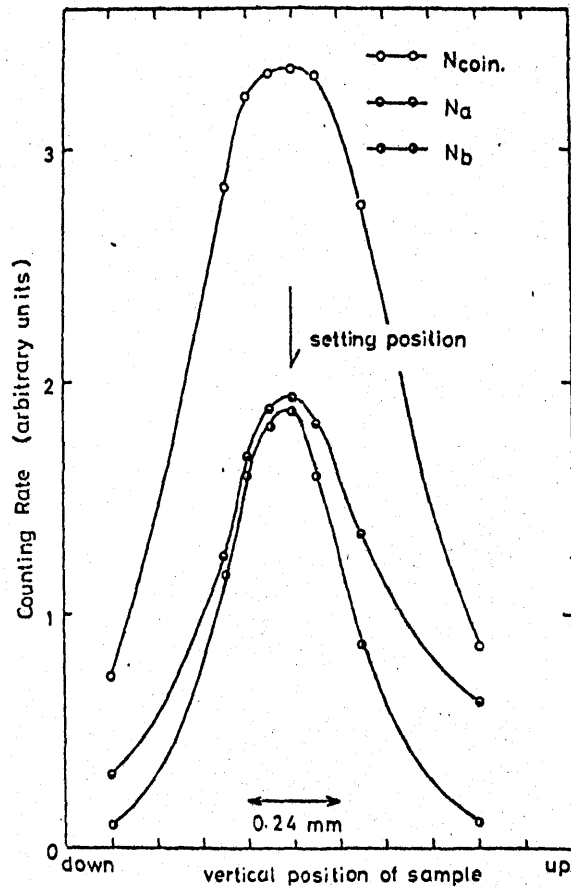


図10. 試料上下による計数率の変化: N_a は可動検出器、 N_b は固定検出器による計数率をそれぞれ示し、 N_{coin} は同時計数の計数率を示す。 $\theta=0$ の位置で N_a 、 N_b が最大となるように試料位置を設定する。

測定には遅延同時計数法を用いた同時計数回路⁽²⁰⁾を使用した。その時間分解能は約30 ns.である。1個の試料の測定に要する時間は約12ないし36時間である。測定時間内における回路特性の変動による影響を避けるため、各角度に対する計数毎に多重波高分析器により回路の利得を測定し調整を行った。

このようにして得られた未補正の測定データを図11の白丸で示す。このデータは種々の補正を必要とする。以下にデータ処理法を述べる。

未補正のデータの各点は、角度のみの関数ではなく、一般には時間にも依存している。この時間依存性の原因として、(1) 計数回路の利得の変動、(2) 陽電子源の強さの時間的減少、が考えられる。(1)の効果は各計数毎に利得の

調整を行うことにより計数率の変動を
 0.1%以下におさえることができた。
 (2) の効果は陽電子源が ^{58}Co の場合には
 半減期が 71.3 日であるからほとんど毎
 題とならないが、 ^{64}Cu の場合には 762
 min (12.7 h) であるために顕著に現れ

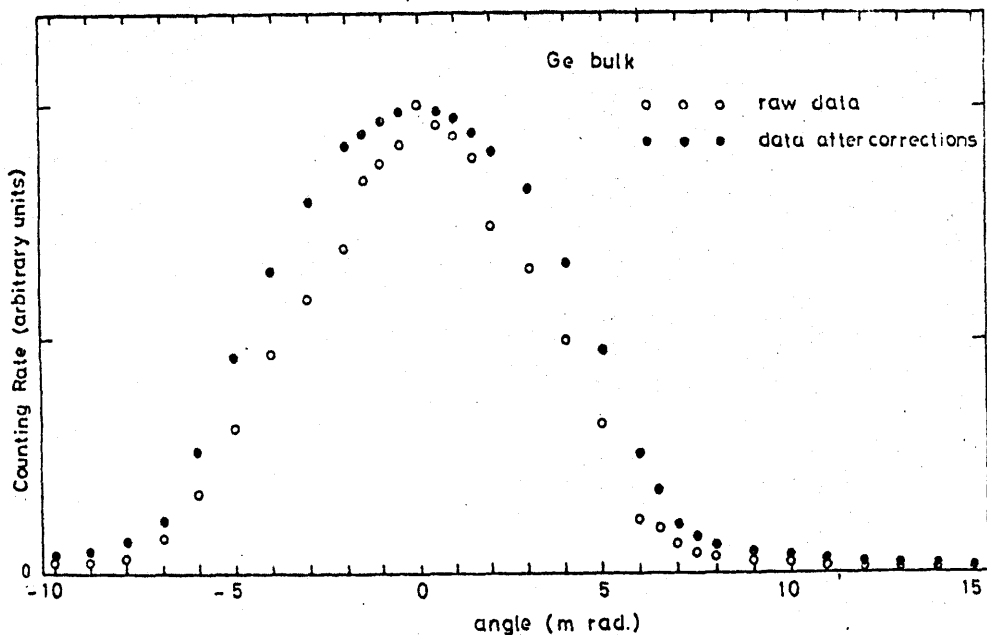


図 11. Ge バルク試料の角相関曲線：白丸は未補正のデータを、黒丸は補正後のデータを示す。陽電子源は ^{64}Cu である。

れる。しかし、陽電子源の崩壊は指数関数的であるから、同時計数率 N_{coin} の時間変化は陽電子源の寿命を使って補正することができる。

図12に試料と検出器の配置を示す。可動検出器によって検出されるγ線が試料内で吸収される割合は各角度毎に僅かずつ変化する。この効果は、 $N_{\text{coin}}(\theta)$ を真の計数率、 $f(\theta)$ をγ線の吸収にとりなう補正因子とすると、 $N_{\text{coin}}(\theta) =$

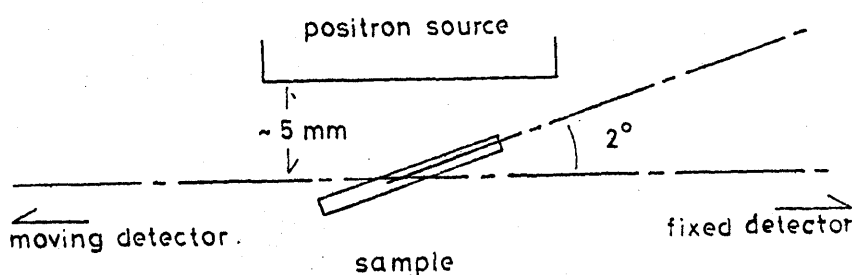


図12. 試料と陽電子源の配置図: 試料中におけるγ線の吸収による補正を簡単にするために、試料は水平から約2°傾けて設置してある。

$N^{\circ} \text{coim}(\theta) f(\theta)$ と書くことができる。この補正因子は、可動検出器のみの計数率すなわち singles-count の角度変化を調べることにより知りることができる。試料面を水平から 2° 程度傾けることにより $f(\theta)$ は測定する θ の範囲で直線的に変化する。便宜的に 23.5 m rad における値を 1.0 に規格化した $f(\theta)$ を図13に示す。

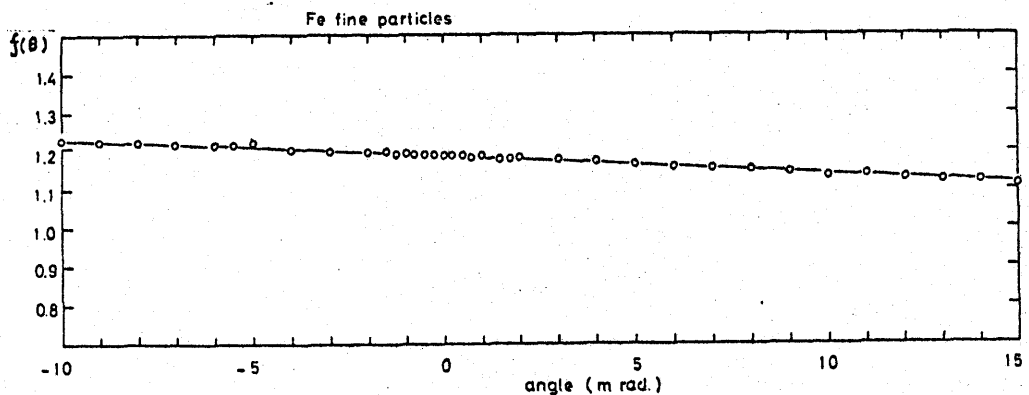


図13. 試料の γ 線吸収による補正因子: 便宜的に 23.5 m rad における $f(\theta)$ を 1.0 として規格化してある。

すでに述べたように測定に用いた同時計数回路の時間分解能は 30 ns である。

このように時間分解能が有限であるために、同一の陽電子-電子対の消滅過程に属してはいない γ 線がそれぞれの検出器で検出され同時計数を引起す可能性が生ずる。すなわち次の式で与えられる偶然の同時計数 $N_{c.c.}$ が存在する。

$$N_{c.c.} = 2\tau_c N_a N_b^{(21)}$$
 ここで N_a, N_b はそれぞれ可動および固定検出器の singles count, τ_c は回路の時間分解能である。

本実験ではこの式から $N_{c.c.}$ を求めず代わりに、 N_{coim} が存在していないことが確かめられていり⁽¹³⁾十分に大きな偏角まで可動検出器を移動して $N_{c.c.}$ の時間変化を直接測定した。

計数回路の分解時間内に検出器に2つ以上の γ 線が入射しても、検出器はこれを分別して計数することができな

い。この“数え落し”の初果は次の式
によって補正することができ。(21)

$$n_t = \frac{n_m}{1 - n_m \cdot \tau_c} \quad (2.1)$$

ここで n_t , n_m は各々単位時間毎の真
の計数率および測定された計数率であ
る。

測定したデータの補正は次の手順に
よって行われる。

- (1). 生の計数率 N_{coin} , $N_{\text{c.c.}}$, N_a , N_b の
それぞれに対して数え落しの補正
を行い、バック・グラウンドを差
し引く。
- (2). (1)で補正された N_b の時間変化から
最小2乗法により陽電子源の半
減期を求め、陽電子源の崩壊によ
る効果を補正する。
- (3). $f(\theta)$ を求め、線の吸収に伴う補

正を行う。

このようにして得た結果を図11の黒丸で示した。以後の議論に用いるデータはすべて補正後の結果である。

2-2 陽電子の寿命

陽電子の寿命とは、陽電子が生成してから消滅するまでの時間の平均として定義される。したがって、陽電子が発生した時刻 t_1 と消滅した時刻 t_2 の差 $t_2 - t_1$ の分布を測定することによって決定することができると。

寿命の測定のために用いた ^{22}Na 陽電子源の崩壊過程を図14に示す。 ^{22}Na は、約2.6年の半減期で β^+ 崩壊を行い、1.274 MeV の励起状態を経て、 ^{22}Ne となる。

この励起状態の寿命は2.1 ps であり、これは金属中の陽電子の寿命の約1%程度であるから、陽電子と1.274 MeV の γ 線

は ^{22}Na から同時に放出されると考えてよい。金属に入射した陽電子は 1 ps 程度の短時間で試料と熱平衡に達し、寿命 τ で電子と対消滅し $mc^2 = 0.511 \text{ MeV}$ の γ 線が 2 個発生する。⁽¹⁰⁾ すなわち 1.274 MeV の励起状態の寿命と、陽電子が熱平衡に達するまでの時間とはともに陽電子の寿命に較べて無視できるほど短いから、1.274 MeV の γ 線が放出されると同時に試料中に熱陽電子が発

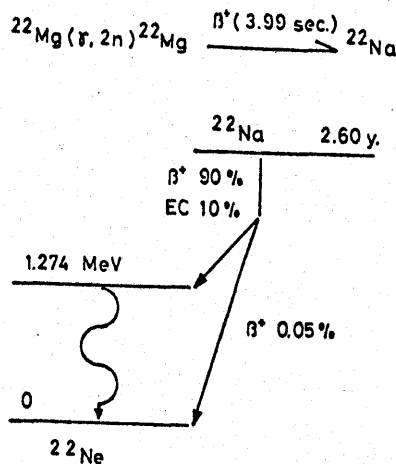


図14. ^{22}Na の崩壊図

生ずると考えてよい。したがって、
 1.274 MeV の γ 線と 0.511 MeV の γ 線の
 時間間隔の分布を測定することによっ
 て陽電子の寿命 τ を実験的に決定する
 ことができる。(13)

寿命の測定には、ORTEC社の装置
 を用いた。そのブロック図を図15に示
 す。

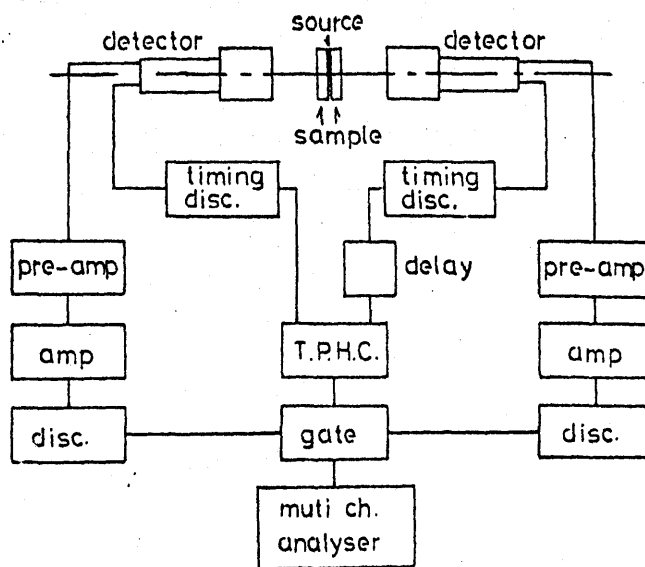


図15. 寿命測定装置: 本装置の時間分解能は 327 ps,
 ゲートの時間分解能は 3 ns. である。

バック・グラウンドを減少させるため
遅延同時計数法⁽²⁰⁾が使われている。

1.274 MeV の γ 線をスタート信号、
0.511 MeV の γ 線をストップ信号とし
て、その時間差を time to pulse height con-
verter でパルス波高に変換する。ついで
パルス波高を多重波高分析器で分析
する。

スタートとストップの γ 線が同一の
事象に属していないにもかかわらず計
数されてしまう効果 (pile up 効果) を
除くためにゲート回路が設けられてい
る。この回路の時間分解能は 3 ns であ
るから、測定に用いる ^{22}Na 線源の強さ
がゲート回路の分解時間の逆数程度、
すなわち数 μCi であればほとんど pile
up 効果は起らない。

バルク試料 (長さ 10 mm 幅 10 mm 厚
さ 0.5 mm の板状) の場合には、 $^{22}\text{NaCl}$

の水溶液と直接2枚の試料に塗布し乾燥後図15に示すように線源を内側として2枚を合わせたものと測定した。超微粒子試料の場合には、陽電子源を雲母の薄板(厚さ $5\mu\text{m}$)に付着させ超微粒子とともにガラス管に封入して用いた。

陽電子が単一の寿命で消滅する場合には、陽電子の時間的減少は(1.19)式に従う。しかし、測定された寿命の時間スペクトル中には、陽電子源 $^{22}\text{NaCl}$ 内での“自己消滅”，線源ホルダー内での消滅などによる数種類の寿命成分 τ_i が存在する。さらに装置が有限の時間分解能を持つことを考慮して、実際の時間スペクトルは次のように書くことができる。

$$n(t) = \sum_i \int_{t_0}^t f(t-t') n_i \exp(-t'/\tau_i) dt' \quad (2.2)$$

ここで $f(t)$ は装置の時間分解能関数で ^{60}Co の γ プロント・ピーク* を測定して実験的に求めることができる。図16に ^{60}Co の崩壊図を示す。この 1.17MeV の γ 線とスタート信号、 1.33MeV の γ 線とストップ信号として 2^+ 状態の寿命を測定する。 2^+ 状態の寿命は 0.7ps であり装置の時間分解能に比較して十分短いから、上記の測定によって得られる時間スペクトルは装置の分解能を直接に示すものと考えたい。本研究に使用した装置の分解能関数を図17に示す。その FWHM は 327ps であり、この値は金属中の陽電子の寿命、 $100\sim 300\text{ps}$ 、と決定するのに十分な値である。

*放射性同位元素の励起状態の寿命を遅延同時計数法で測定した時、装置の時間分解能よりこの寿命が十分短い場合には寿命の時間スペクトルは $t=0$ の回りの鋭いピークとなる。このピークが γ プロント・ピークである。

寿命の時間スペクトルの測定結果から寿命 T を求める手続は、Au についての時間スペクトルと関連させてその章 §5 で詳細に述べる。

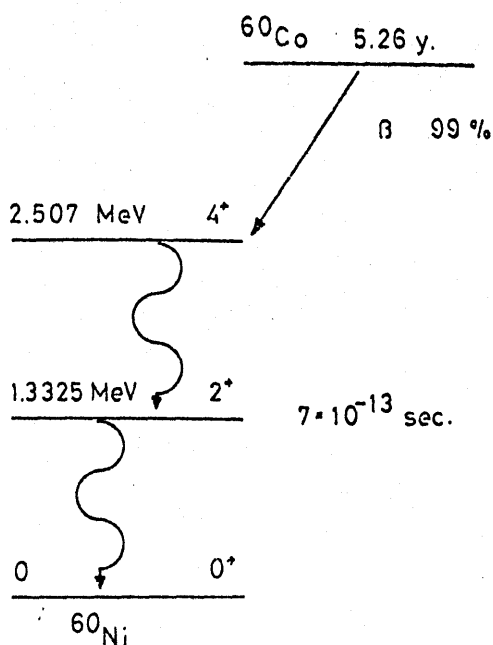
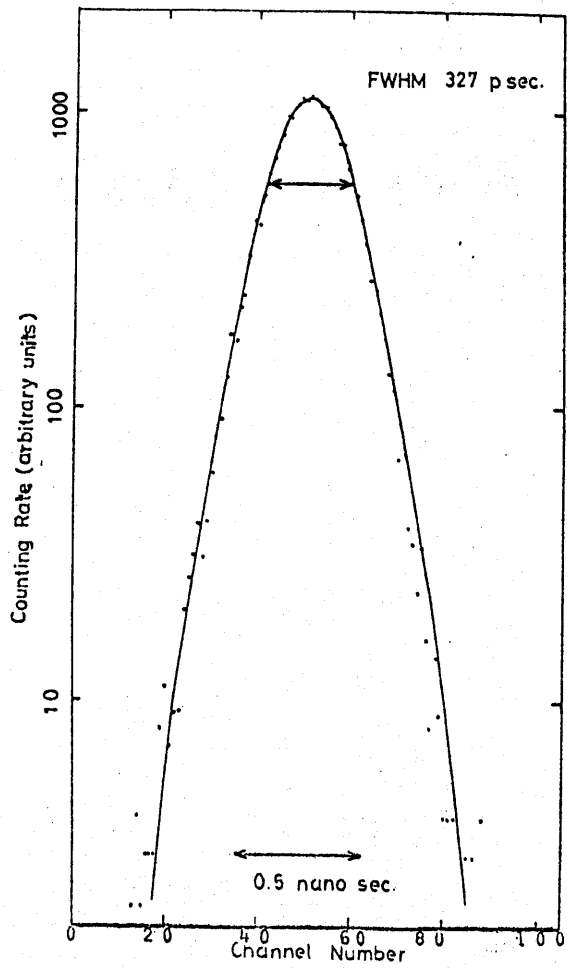


図16. ^{60}Co の崩壊図



17. ^{60}Co の γ 線のエネルギー・ピーク

第3章 実験結果

§ 1. 単純金属の角相関曲線

単純金属中の電子は、原子芯を構成している芯電子と伝導電子とに分けて考えることができる。⁽²²⁾ 前者の波動関数を ψ^c 、後者の波動関数を ψ^e と書くと、消滅速度 $\Gamma(K_z)$ は (1.12) 式を用いて次のように表わすことができる。

$$\Gamma(K_z) = \frac{\pi r_0^2 c}{(2\pi)^3} \iint dK_x dK_y \{ |\int d^3r \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}) \psi_-^c(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r})|^2 + |\int d^3r \exp(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}) \psi_-^e(\mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r})|^2 \} . \quad (3.1)$$

右辺の第1項は芯電子からの寄与を、第2項は伝導電子からの寄与を表わす。伝導電子からの寄与は、球形のフェルミ面の場合にはすでに示したように、

θ_F でカットオフを持つ放物線となる。
 Alバルクの角相関曲線は θ が θ_F より大きい部分では図18に示すように単調に減少する。この部分は芯電子の寄与である。⁽³³⁾

しかし、伝導電子と芯電子の寄与を独立に測定することは不可能であり、

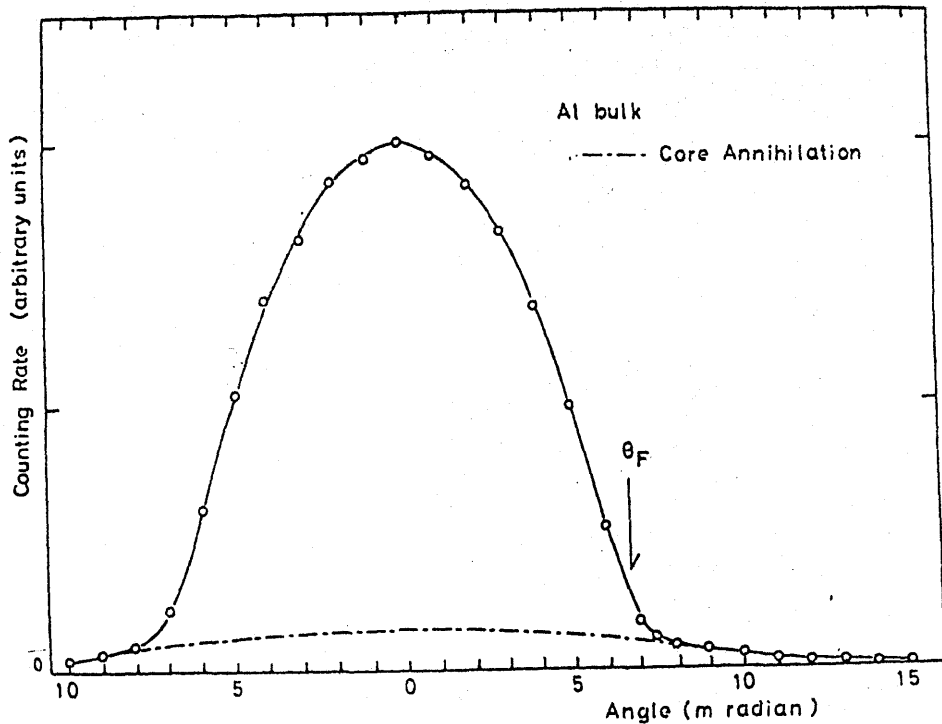


図18. Alバルクの角相関曲線：一点線はガウス分布近似による芯電子と消滅を表わし、 θ_F はフェルミ・カット・オフの位置を示す。

実験結果から芯電子の寄与を正確に差引くことは必ずしも容易ではない。一般に芯電子の寄与を見積るためには次のような方法に依っている。⁽²³⁾

(1). θ が θ_F より大きい部分で角相関曲線はガウス分布に良く一致しているから、 θ が θ_F より小さい部分でもやはりガウス分布であると仮定して芯電子の寄与を決定する。

(2). 芯電子の寄与を理論的に計算する。

(2)の方法の困難さに較べて、(1)の方法は手軽に実行できる便利な方法である。この方法による誤差は単純金属では数%程度と推定されるので、⁽²³⁾⁽²⁴⁾本研究では(1)の方法を採用した。

Al の角相関曲線を、縦軸に計数率の対数、横軸に角度 θ の 2 乗をとってプロットし直した結果を図 19 に示す。 Al バルクに対する結果は、大きな角

度で測定値が良く直線に乗っていることを示している。この直線によって決定した芯電子の寄与が図18の1点鎖線である。図19からも明らかのように、超微粒子試料の角相関曲線はバルク試料のものに較べて直線で近似できる部

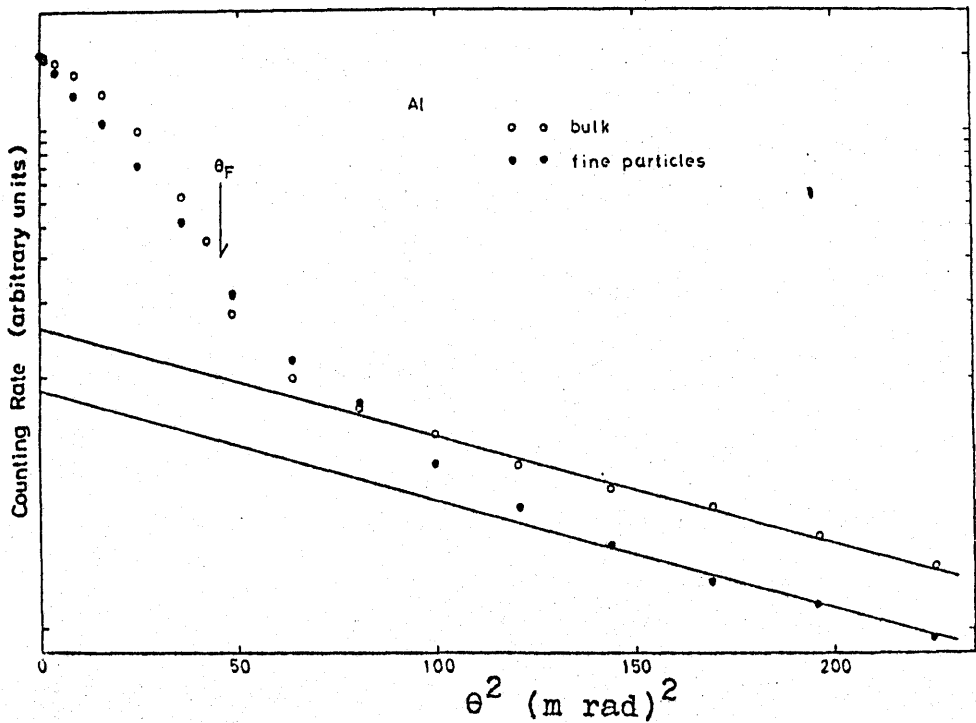


図19. 計数率の対数を θ^2 の関数としてあらわしたAlの角相関曲線： θ の大きい部分で測定結果がよく直線に乗ることが示される。

分が少ない。このために芯電子の寄与を表わす直線を正しく引くことが困難である。しかし、芯電子は原子核の近傍に局在するから、芯電子の運動量密度分布すなわち角相関曲線は超微粒子の場合もバルクの場合とほとんど等しいと考えてよい。この考えに基づいて、芯電子の寄与をバルクの場合に $A \exp \left\{ - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right\}$ と近似したとき、超微粒子の場合には $A' \exp \left\{ - \left(\frac{\theta}{\theta_0} \right)^2 \right\}$ と近似することが出来る。すなわち、図19の例で示したように、最初にバルク試料のデータによって直線を決定し、次に超微粒子試料について平行な直線を引き、それぞれに対して A , A' を決定する手続を行う。こうして決定した芯電子からの寄与は、バルク試料に比較してかなり減少している。芯電子からの寄与の全体に対する割合とガウス分布を

$A \exp \left\{ -\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2 \right\}$ と書いたときの A , θ_0 の値をそれぞれ表 1, 表 2 に示した。

表 1. 消滅全体に対する芯電子からの寄与の割合：
ガウ分布の面積と角相関曲線の面積の比を表に示した。

| | bulk | ultra-fine particles |
|----|------|----------------------|
| Al | 0.17 | 0.13 |
| Zn | 0.50 | 0.26 |
| Ge | 0.20 | 0.27 |
| Cd | 0.53 | 0.32 |
| Pb | 0.43 | 0.32 |
| Cu | 0.74 | 0.48 |
| Ag | 0.83 | 0.51 |
| Au | 0.90 | 0.56 |
| Ni | 0.71 | 0.24 |
| Pd | - | - |

表2. 芯電子の寄与を表わすガウス分布関数のパラメータ,
 Aおよび θ_0 の値: θ_0 の単位はmrad, Aはピーク
 ($\theta = 0$)に対するカウント数を1としたときの値である。

| | θ_0 (m rad) | A/peak counts |
|----|--------------------|------------------------|
| Al | 10.19 | 0.091 (bulk) |
| | | 0.065 (fine particles) |
| Zn | 9.95 | 0.313 (bulk) |
| | | 0.147 (fine particles) |
| Ge | 10.21 | 0.106 (bulk) |
| | | 0.155 (fine particles) |
| Cd | 8.72 | 0.373 (bulk) |
| | | 0.201 (fine particles) |
| Pb | 8.54 | 0.285 (bulk) |
| | | 0.197 (fine particles) |
| Cu | 9.95 | 0.653 (bulk) |
| | | 0.307 (fine particles) |
| Ag | 8.41 | 0.680 (bulk) |
| | | 0.402 (fine particles) |
| Au | 8.46 | 0.780 (bulk) |
| | | 0.484 (fine particles) |
| Ni | 10.17 | 0.533 (bulk) |
| | | 0.143 (fine particles) |
| Pd | - | - |

単純金属である Al, Zn, Ge, Cd, Pb のバルクおよび超微粒子試料の角相関曲線を図20 (a)~(d) に示す。各試料についてこれらの角相関曲線は $\theta = 0$ に対する計数率で規格化してある。超微粒子の結果は、図からわかるように、

図20 (a). Al : $\circ-\circ-\circ$ は1気圧のArガス中で測定した超微粒子の試料 $\bullet-\bullet-\bullet$ はアルミナ粉末、の角相関曲線

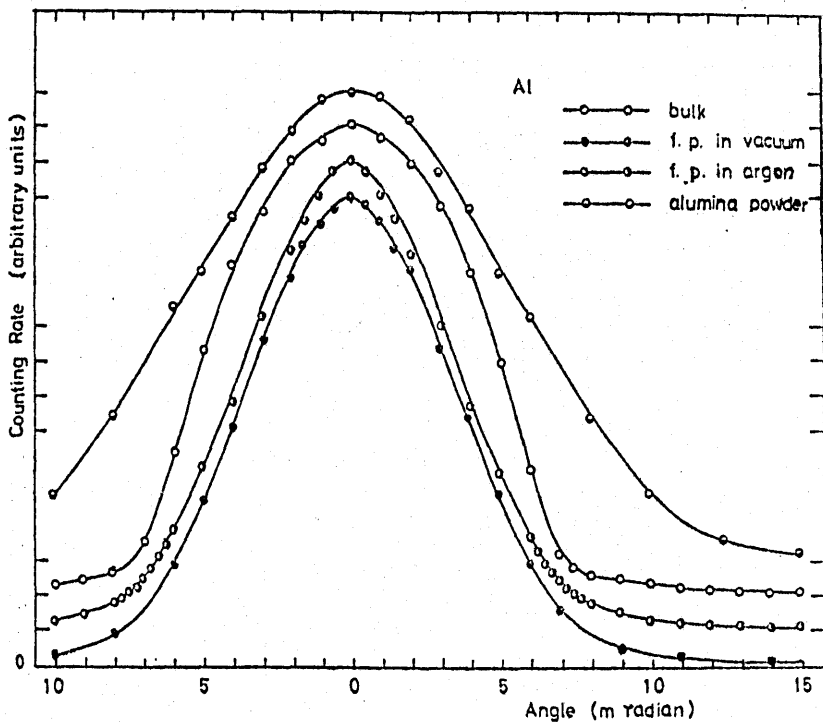


图 20 (b) Zn.

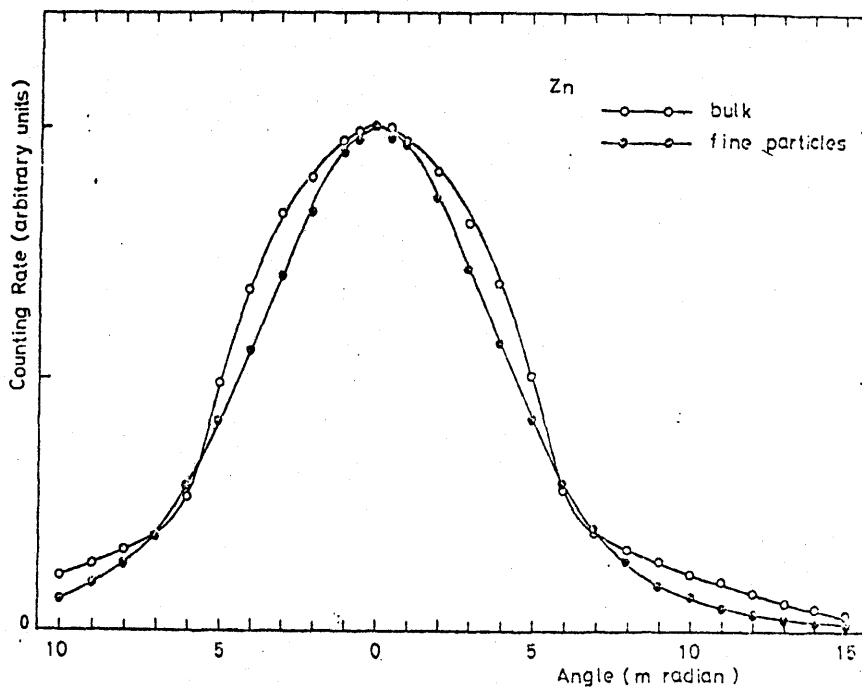
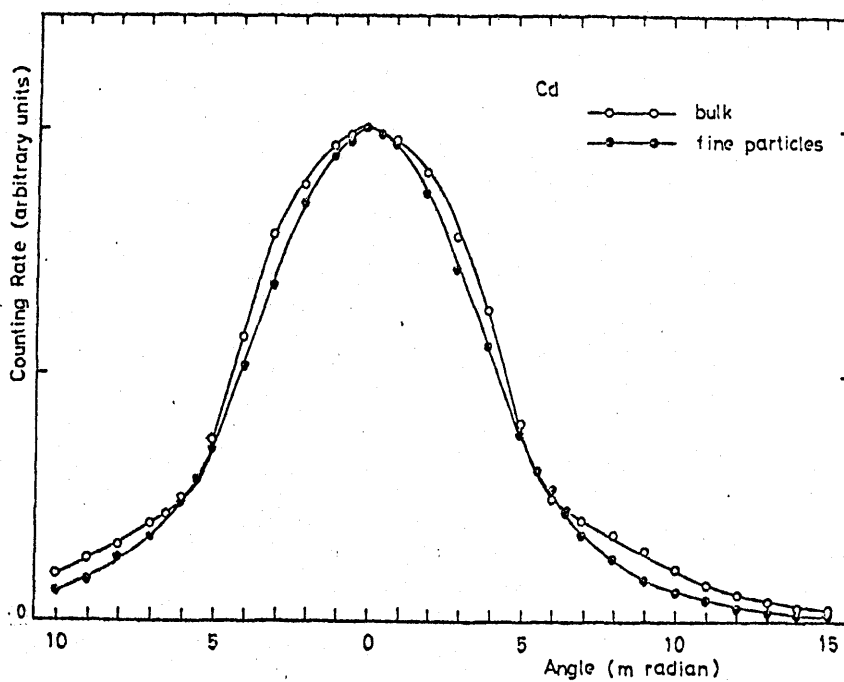
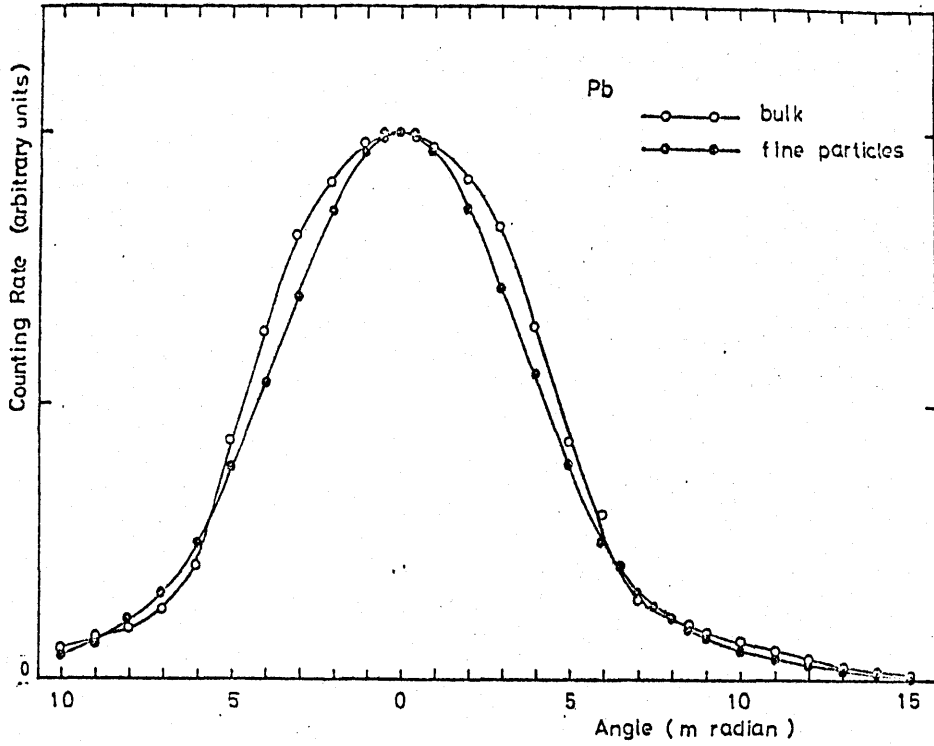


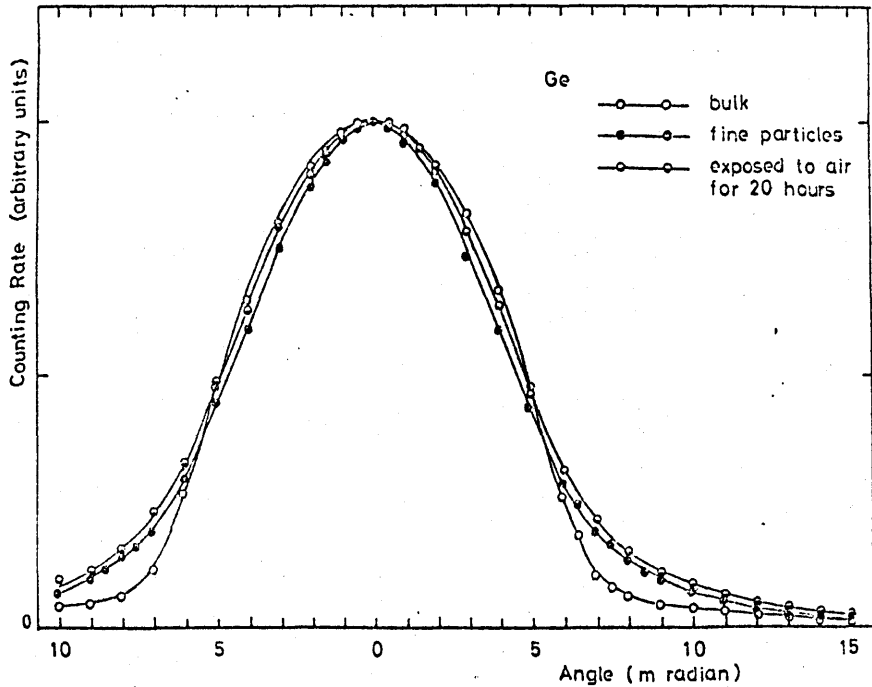
图 20 (c) Cd.



20 (d) Pb.



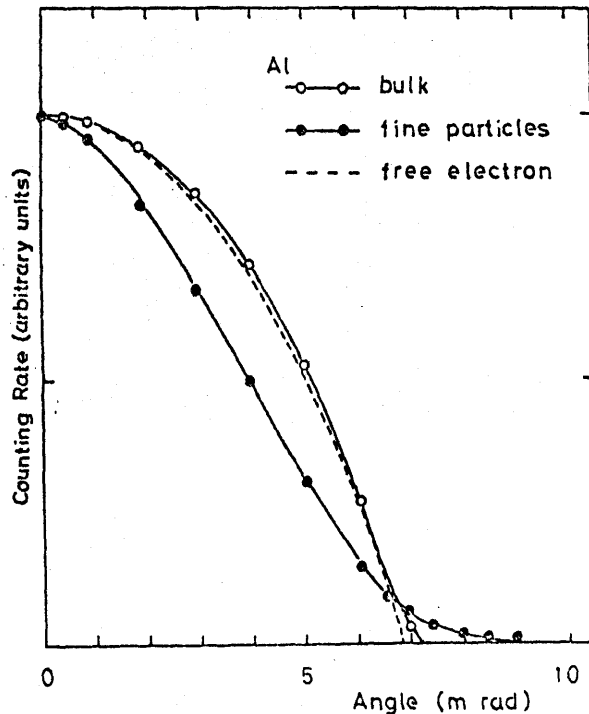
20 (e) Ge.



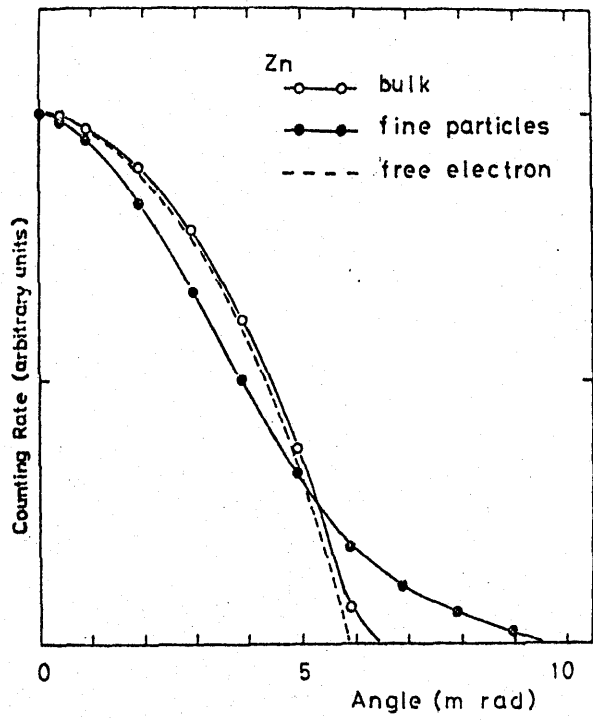
バルクの結果とかなり異なる。超微粒子試料の角相関曲線の特徴として次の(1)~(3)が挙げられる。

図21. 芯電子からの寄与をガウス分布近似によって差し引いた残りの角相関曲線：白丸はバルク試料，黒丸は超微粒子試料，点線は自由電子の場合の散乱線の角相関曲線を表わす。 $\theta=0$ に対する計数率で規格化している。

(a) Al.



21 (b)
Zn.



21 (c)
Cd.

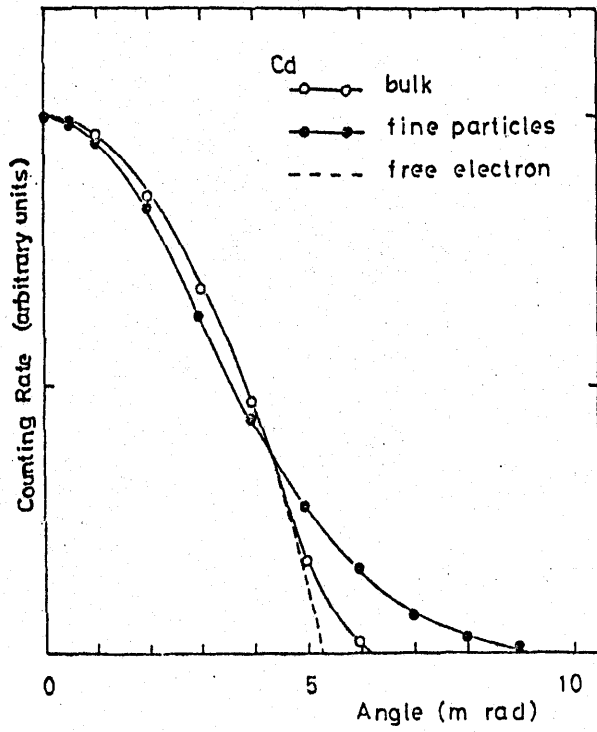


圖 21(d)
Pb.

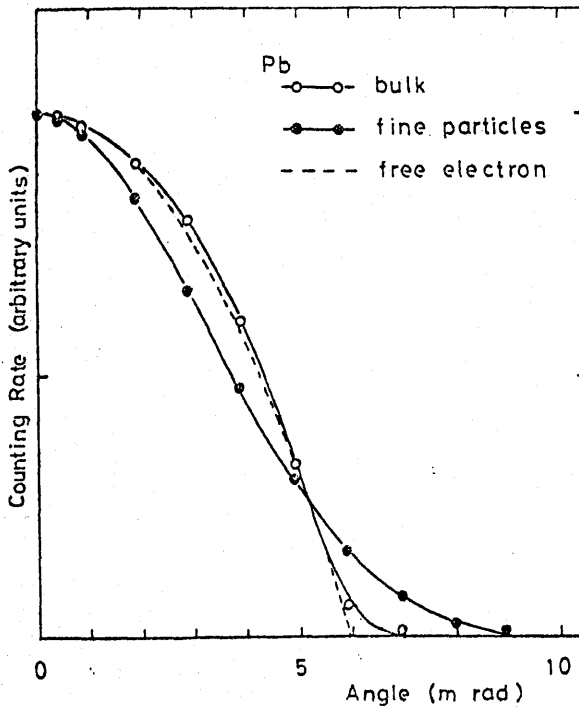
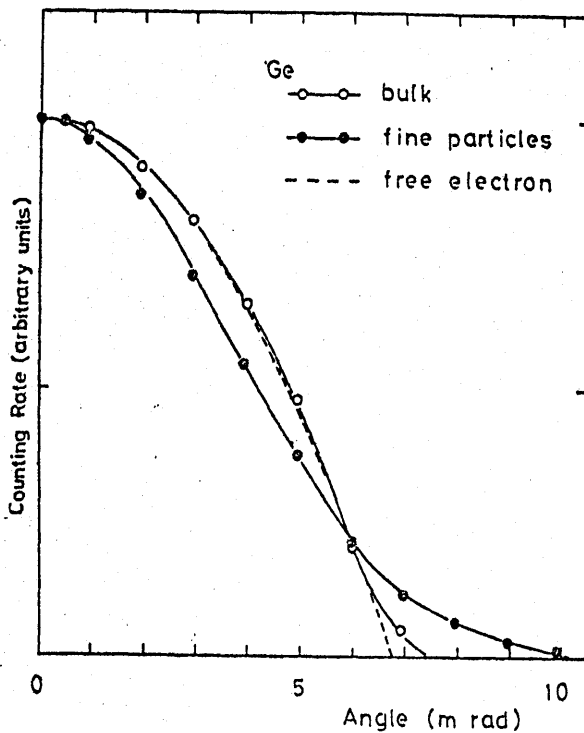


圖 21(e)
Ge.



- (1). FWHMがバルクと比較して大幅に減少する。(以後は簡単に narrowing と呼ぶ)
- (2). θ_F におけるカットオフがぼけてくる(図19, 図20参照)
- (3). Geを除く Al, Zn, Cd, Pb などは芯電子からの寄与が減少する。(表1参照)

ガウス分布近似を用いた芯電子の寄与を差引いた結果を図21(a)~(d)に示す。バルクの結果は、それぞれの金属に対して自由電子近似を適用した際に得られる放物線と良い一致を示す。それぞれの金属に対して結果を簡単にまとめよう。

(1) Al

真空中と、1気圧のArガス雰囲気中とで測定したAl超微粒子の角相関曲線を図20(a)に示す。比較のために測定

した Al バルク と アルミナ 粉末 の 結果 も 共に 図示 し て ある。 真 空 中 の 結 果 と Ar ガス 中 の 結 果 は 実 験 誤 差 の 範 囲 内 で 一 致 す る。 ガ ウ ス 分 布 近 似 に よ っ て 芯 電 子 の 寄 与 を 差 引 い た 結 果 を 図 21 (a) に 示 す。 バ ル ク の 角 相 関 曲 線 は 自 由 電 子 の 放 物 線 に 極 め て 良 く 一 致 し、 カ ッ ト オ フ の 位 置 と し て 6.8 mrad が 得 ら れ た。 こ の 値 は Al が 1 原 子 あ た り 3 個 の 自 由 電 子 を 持 っ て し た と き の カ ッ ト オ フ 6.77 mrad と 良 く 一 致 し て い る。 こ れ に 対 し て 超 微 粒 子 の 角 相 関 曲 線 は FWHM が 大 幅 に 減 少 し、 さ ら に θ が θ_F より 大 き い 部 分 の 高 運 動 量 成 分 を 持 っ て こ と が わ か る。 芯 電 子 の 寄 与 を 差 引 い た 後 の 超 微 粒 子 と バ ル ク と の FWHM の 比、 W_f / W_b , は 0.81 で あ る。

測 定 に 用 い た 超 微 粒 子 の 直 径 は 100 \AA の 程 度 で あ る か ら、 超 微 粒 子 中 で 表

面に顔を出している原子の数の金原子数に対する割合は数10%にも達する。

したがって、超微粒子の角相関曲線の特徴は試料の酸化のためではないかという疑いが生ずる。この点を明らかにするためにアルミナ粉末についての角相関を測定した。その結果はバルクのFWHMよりさらに大きなFWHMを持つ角相関曲線が得られた。これは超微粒子で得られた結果と逆の変化である。

(2) Z_n

Z_n の結果を図20(b), 図21(b)に示す。バルクの結果は、ほぼ自由電子モデルの放物線に一致する。カットオフの位置は6.1 mradである。この値は Z_n が1原子あたり2個の自由電子を持つとしたときのカットオフの位置6.09 mradと良く一致している。FWHMの比,

W_f/W_b , は 0.88 で, この値は Al の値より幾分大きい。

(3) Cd

Cd の結果を 図 20(c), 図 21(c) に示す。
カットオフの位置は 5.4 mrad であり,
1 原子あたり 2 個の自由電子を持つとしたときの値 5.42 mrad と良く一致している。
 W_f/W_b は 0.96 である。

(4) Pb

Pb の結果を 図 20(d), 図 21(d) に示す。
カットオフの位置は 0.62 mrad であり,
Pb が 1 原子あたり 4 個の自由電子を持つとして計算したときの値 6.09 mrad と良く一致している。
 W_f/W_b は 0.86 である。

(5) Ge

Ge の結果を 図 20(e), 図 21(e) に示す。
他の単純金属と同様に, バルツの角相関曲線は Ge が 1 原子あたり 4 個の伝導

電子を持つと仮定した場合の自由電子の放物線と一致する。しかし、この結果は他の単結晶金属と多少異なる事情によっている。Geは4個の価電子を持ち、その結晶構造は単細胞あたり2個の原子を有するダイヤモンド構造である。

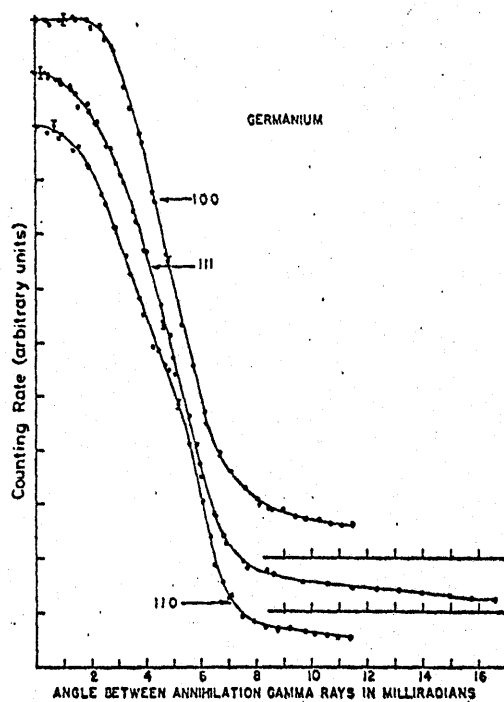


図22. Ge単結晶の角相関曲線：文献(25)から引用した。
 P_2 方向は上から順に[100], [111], [110]方向である。

したがって、GeのJones zoneはちやうど満され、単結晶の角相関曲線は図22に示すように大きな異方性を持つ⁽²⁵⁾。多結晶の場合にはこの異方性が平均化され、一見、自由電子的な角相関曲線が得られる。この場合の θ_F は6.74 mradである。FWHMの比、 W_F/W_b 、は0.87である。

超微粒子試料を真空中で測定した後約20時間1気圧の空気にさらした場合について測定を行い、表面の酸化による影響を調べた。この場合、角相関曲線はやや幅が広がり高運動量成分も増加した。

§2. 貴金属の角相関曲線

貴金属Cu, AgおよびAuの角相関実験の結果を図23(a)~(c)に示す。貴金属

の場合には伝導電子と芯電子のほかにバンドを形成するd電子が存在し、このd電子が伝導電子の性質に強い影響

図23. 貴金属の角相関曲線：白丸はバルク試料，黒丸は超微粒子試料を表わす。θ = 0に対する計数率が規格化してある。

図23. (a) Cu : —○—○— は空気中で測定した超微粒子試料の角相関曲線。

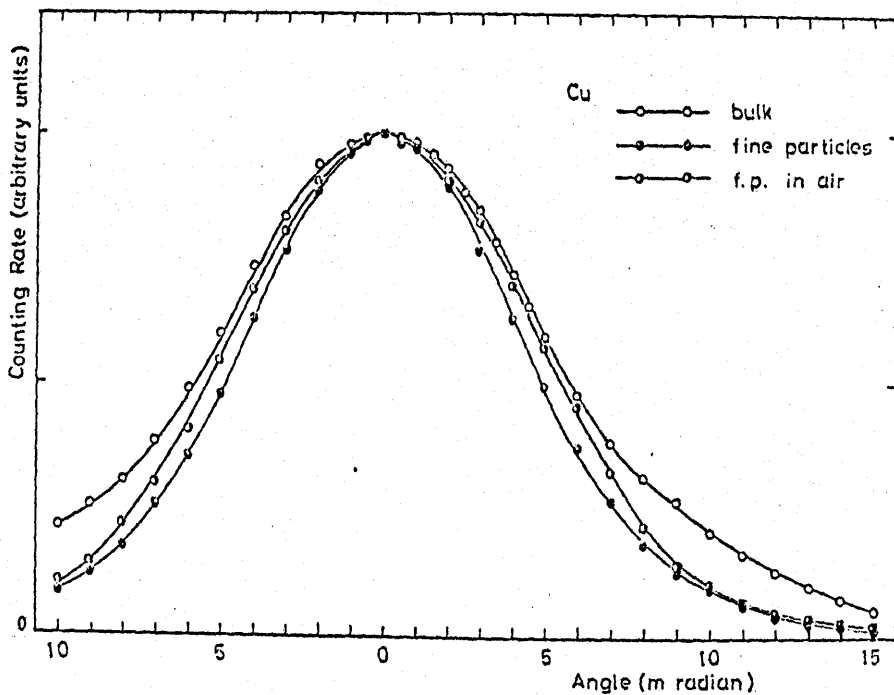


Fig 23 (b) Ag.

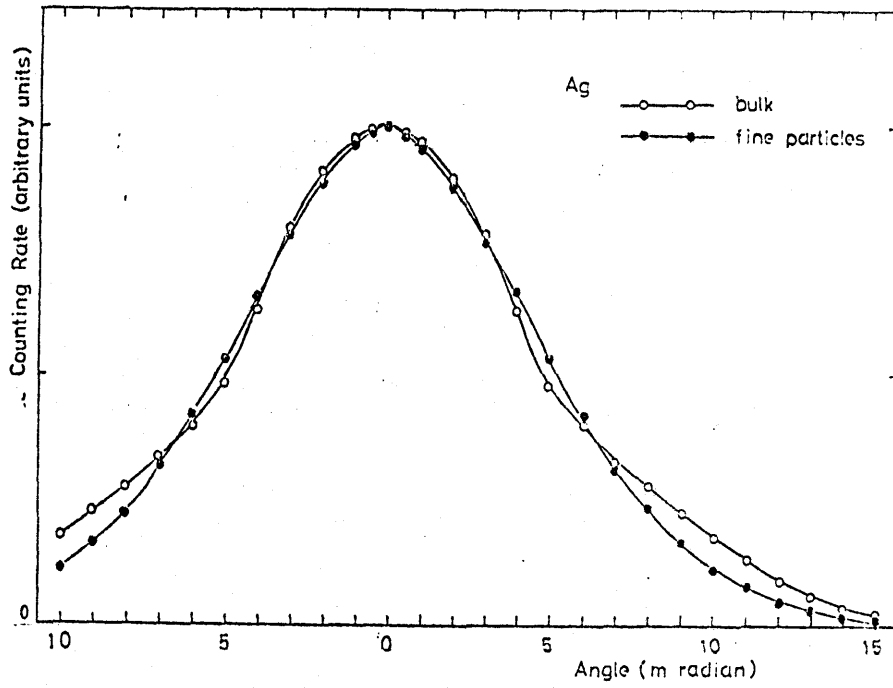
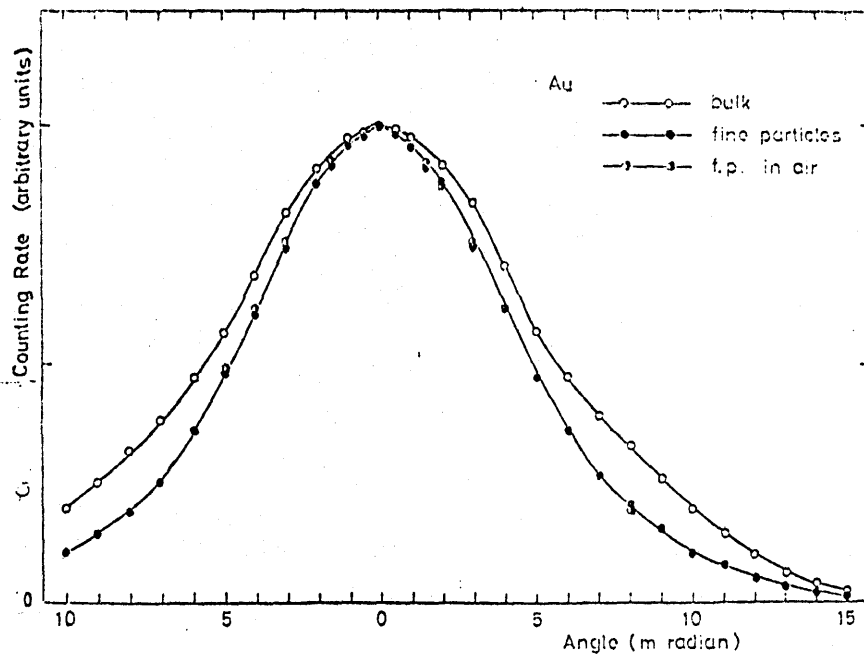


Fig 23 (c) Au.



を与えている。その結果フェルミ運動量に対応するカットオフが幾分不明確となるが、ここではガウス分布近似を用いて芯電子とd電子の寄与を見積ることとする。貴金属の1例としてCuの計数率を θ^2 に対してプロットした結果

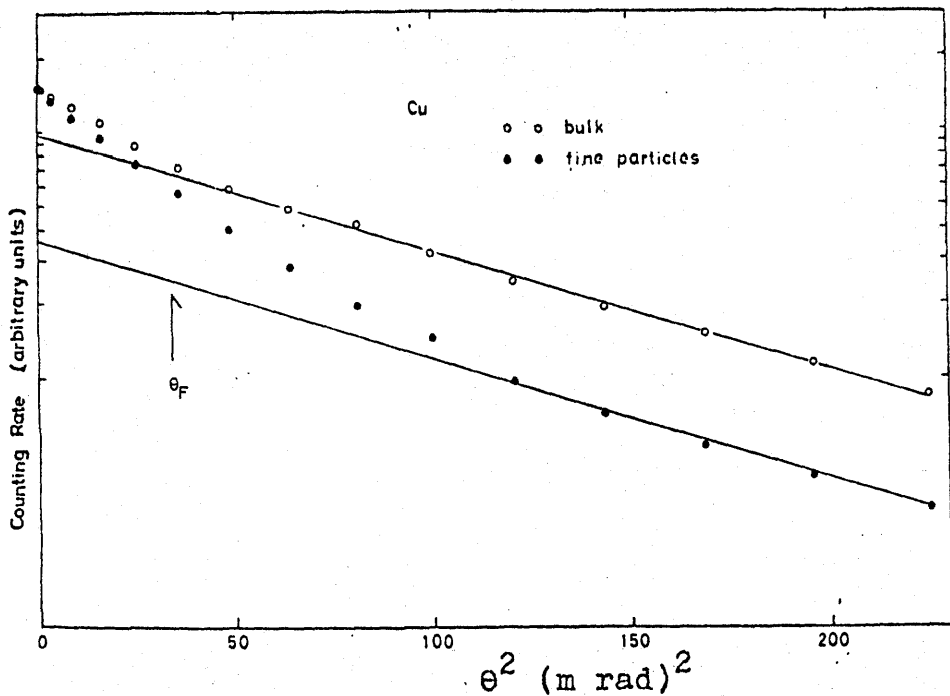
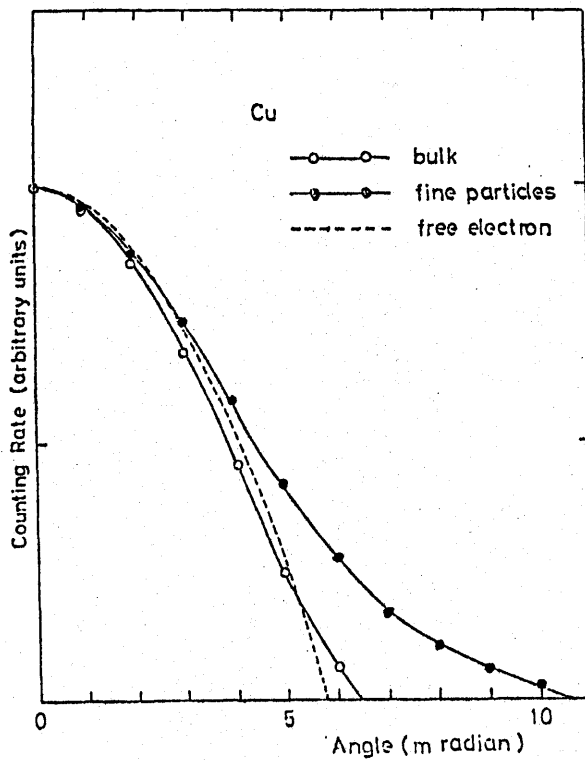


図24. 計数率の対数も θ^2 の関数としてあらわしたCuの角相関曲線: θ の大きい部分で測定結果がよく直線に乗ることが示される。

を図24に示す。この図から貴金属の場合でも単純金属と同じように θ_F より大きな角度ではデータは良く直線に乗っていることがわかる。AgとAuについても同様な結果が得られる。貴金属の超微粒子においても、 d 電子も含めた芯電子の状態がバルクの場合と較べて変化しないと仮定して、バルクと同じがウス分布を用いて伝導電子の寄与と d 電子をも含む芯電子の寄与とに分離した。こうして得られた伝導電子の寄与を図25(a)~(c)に示す。これらの図に示されるバルクの角相関曲線は、単純金属の場合と比較して、 θ_F におけるカットオフが幾分ぼけているが、1原子あたり1個の伝導電子を持つとしたときの自由電子の放物線にかなり良く一致している。貴金属のフェルミ面はL点の回りにネックを持ち、このネック

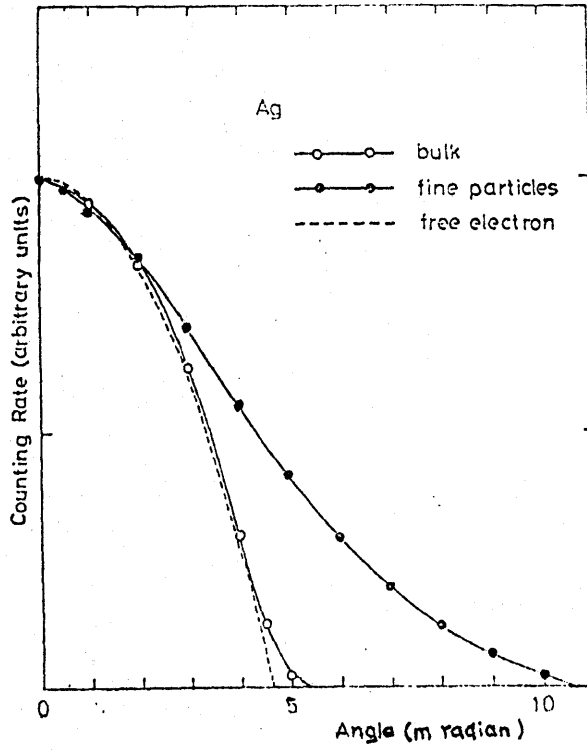
による影響は単結晶の角相関曲線には
 明らかに現われる⁽²⁶⁾けれども、多結晶体

図25. 芯電子からの寄与をガウス分布近似によって差し引いた
 残りの角相関曲線：白丸はバルク試料，黒丸は超微
 粒子試料の角相関曲線，点線は自由電子の放物線である。
 $\theta = 0$ に対する計数率で規格化している。



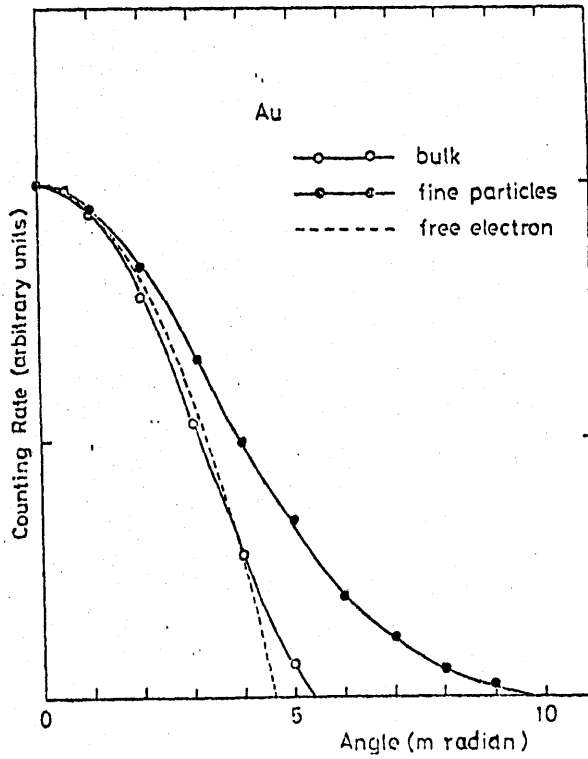
25(b)

Ag.



25(c)

Au.



では Ge の場合と同様に平均化されて自由電子的な放物線が得られると考えることができる。このような事実から、 d 電子と芯電子との寄与をまとめて単一のがウス分布で近似することは、貴金属の場合でも、かなり近い近似になっていると言える。貴金属に対するがウス分布のパラメータを表 2 に示す。

図 23 に示されるように、貴金属超微粒子の全角相関曲線は、Ag を除いて、定性的に単純金属と同様のふるまいを示す。FWHM の比は、Cu が 0.85、Ag が 1.09、Au が 0.85 となる。またこの結果から d 電子を含めた芯電子の寄与をがウス分布近似で計算した結果は、バルク試料の場合 Cu が 0.74、Ag が 0.83、Au が 0.90 であるのに対し、超微粒子の場合にはそれぞれ 0.48、0.51、および 0.56 とかなりいづれも大幅に減少して

いることがわかる (表 1 参照)

d 電子を含む芯電子の寄与と全角相関曲線から差引いた残りは、バルク試料ではほぼ自由電子の放物線に一致するが、超微粒子では高運動量分布が著しく増大している。すなわち差引いた後の角相関曲線の FWHM の比, W_f/W_b , を計算すると、単純金属では 1 より小さくなるのに反し、いずれも 1 より大きく、Cu では 1.21, Ag では 1.29, Au では 1.18 となっている。

§ 3. 遷移金属の角相関曲線

遷移金属である Ni, Pd の結果を図 26 (a), (b) に示す。遷移金属では、 s 電子の状態と d 電子の状態との混合が非常に強いために、角相関曲線にはカットオフがほとんど認められない。したが

って、単純金属や貴金属に対して用いた近似、すなわち角相関曲線を伝導電

図26 遷移金属の角相関曲線：白丸はバルク試料，黒丸は超微粒子試料の角相関曲線を示す。θ=0に対する計数率が規格化している。

図26 (a) Ni: —●— は180分1気圧の空気にさらした試料の角相関曲線。頂上付近のデータを二次曲線で近似し、そのθ=0の計数率が他の角相関曲線の計数率に等しくなるよう規格化してある。1気圧のAr中の結果は真空中の結果と一致している。

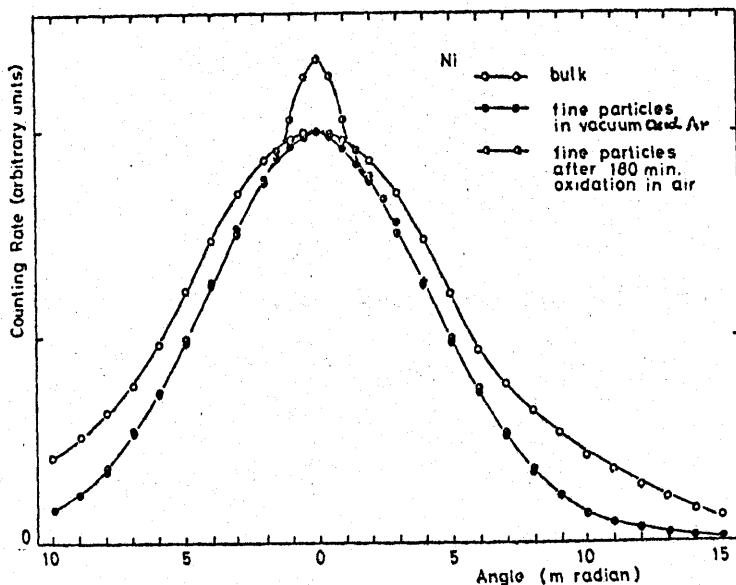


図 26 (b) Pd.

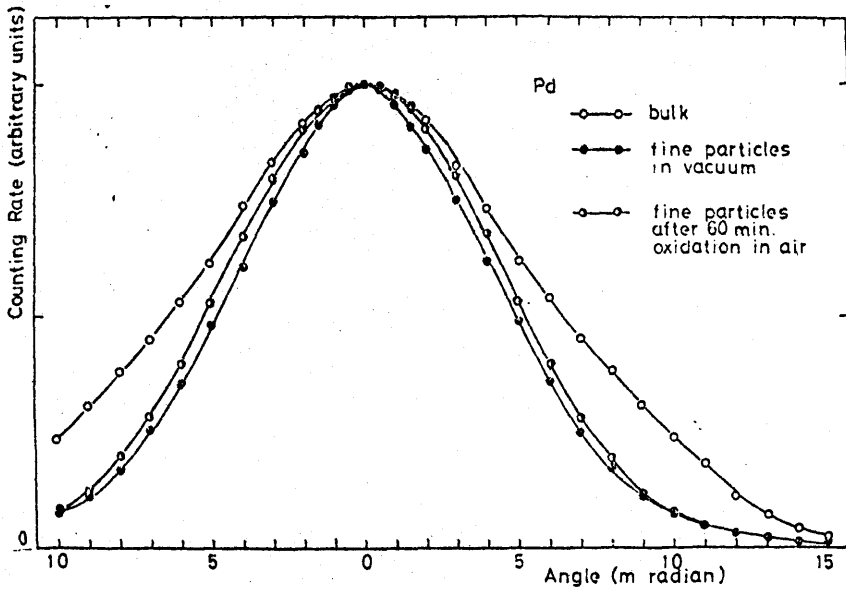
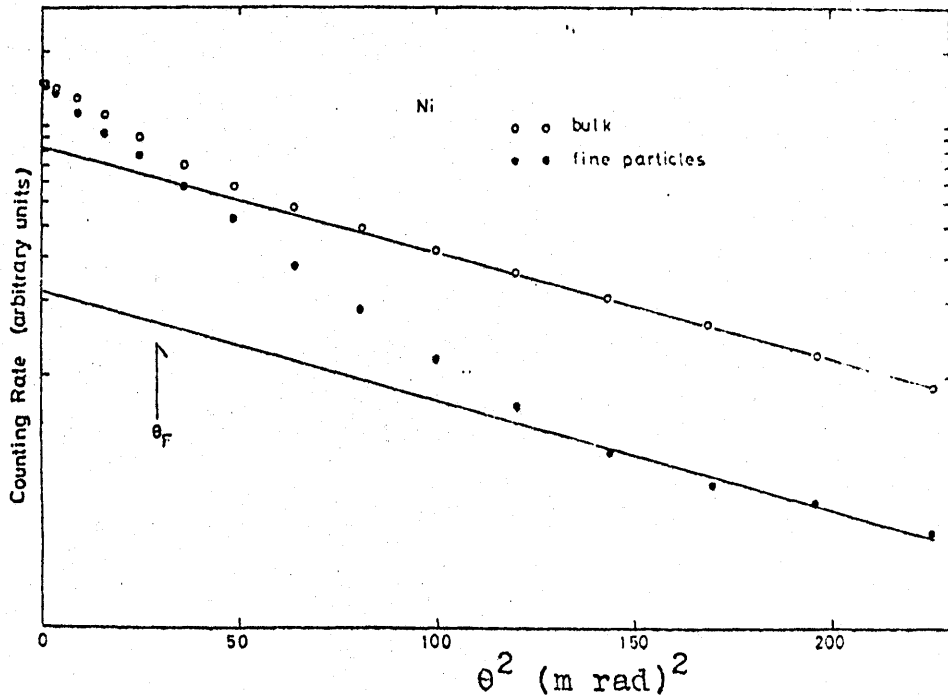


図 27. ガウス分布近似による芯電子からの寄与の決定の一例 (Cu).
直線の傾きからガウス分布内径の定数を求める。



子と芯電子との寄与に分離する近似”
は遷移金属に対しては不適当となる。
遷移金属では d 電子の寄与が大部分を
占めるから、角相関曲線を測定するこ
とによって d 電子の状態についての情
報が得られる。⁽¹⁰⁾ 参考のため図27にNi
の計数率の対数と角度 θ の二乗との関
係を示し、ガウス分布近似によって芯
電子の寄与を差引いた結果を図28に示
す。点線は1原子あたり0.7個の自由
電子が存在する⁽²⁷⁾としたときの放物線
である。バルクの結果ですえも放物線型
とはならず幅広い分布となっているこ
とが見られる。

これに対して、超微粒子の角相関曲
線は単純金属の場合と同様な特徴を示
す。すなわち高運動量成分からの寄与
が減少し、相対的に低運動量成分の寄
与が増大してFWHMは著しく減少し

ている。この減少の割合はNiでは0.84, Pdで0.77である。遷移金属の角相関曲線はほとんどd電子の消滅に依っている⁽¹⁰⁾ので, バルクとの相違は主にd電子の状態が微粒子とバルクとでは大幅に

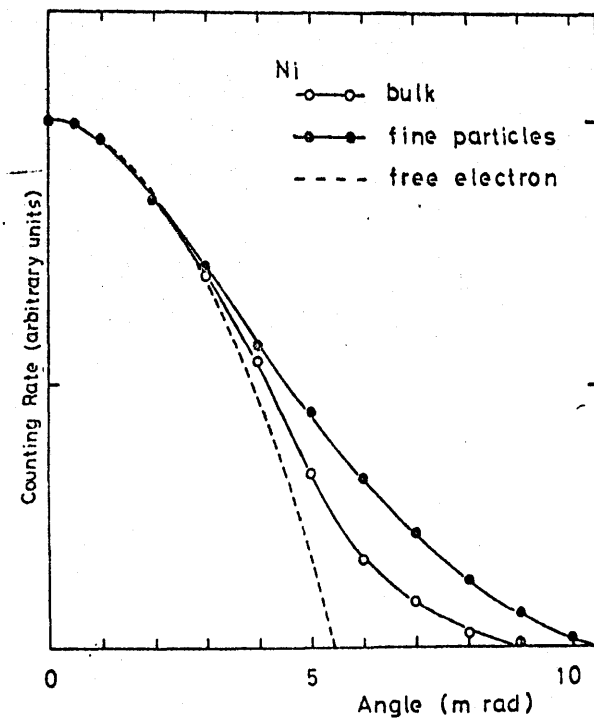


図28. 芯電子からの寄与もガウス分布近似で差引いた残りの角相関曲線: Ni, 白丸はバルク試料, 黒丸は超微粒子試料の角相関曲線, 点線は自由電子近似による放物線である。θ=0に対する計数率を規格化している。

異なっていることを示している。

§4. 真空気中の金属超微粒子の 角相関曲線

金属超微粒子試料の直径は 100 \AA 程度がある。したがって、表面層の割合が全体積の 20% にも及ぶため、吸着ガスによる影響、特に酸化の影響が非常に大きいと考えられる。角相関曲線に対する真空気の影響および酸化の影響を調べるために、 $2, 3$ の金属について 1 気圧の Ar ガス中での測定および空気にさらして酸化させた場合の測定を行った。

1 気圧の Ar ガス中で Al と Ni それぞれの超微粒子の測定を行った。この角相関曲線は図 20(a) と図 26(a) とに示す。結果は真空中での測定結果と良く一致し

ている。これに対し、Ge, Cu, Pd, Auの各超微粒子をそれぞれ1気圧の空気にさらした後測定した結果は、Auを除いて、Ge, Cu, Pdのいずれも空気にさらすことなく測定した場合の結果と比較して角相関曲線のFWHMと高運動量成分が増大する。すなわちFWHMの比は、試料を空気にさらすことによつて、Geでは0.87から0.98に、Cuでは0.83から0.92に、Pdでは0.77から0.83に増大した。

Ni超微粒子を空気にさらした場合も他の金属超微粒子と異なるふるまいがみとめられた。1気圧の空気に約1時間さらした角相関曲線、図26(a)には、幅の広い分布とは明瞭に分離できる鋭いピークが $\theta = 0$ の回りに生じた。幅の広い分布を $\theta = 0$ 近傍で2次曲線で近似して差引き幅の狭い分布を決定し、

その FWHM を求めると 1.8 mrad となった。この付加的な鋭いピークの発生についてさらに研究するために、約 10 Torr に減圧した空気に試料をさらすこととし、さらす時間を変えて角相関の測定を行った。酸化の目安として空気の圧力とさらした時間との積を用いた。このような酸化によって付加的なピークが徐々に成長する様子を図 29 に示す。

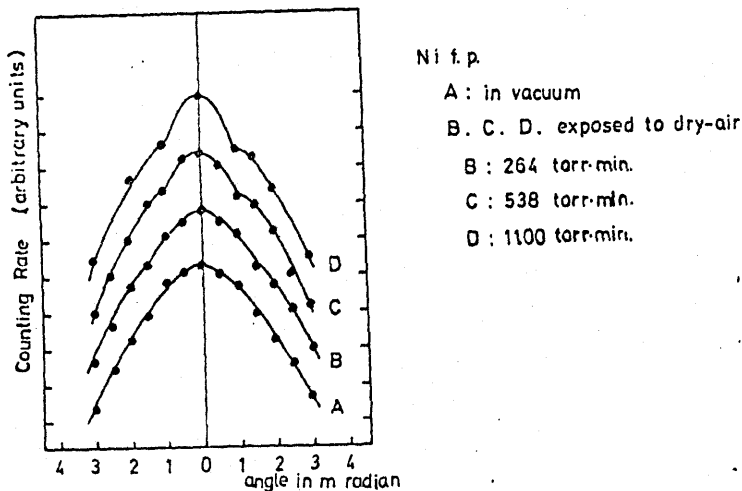


図 29. Ni 超微粒子試料を酸化させたときの角相関曲線の变化。

§5. Au超微粒子中の陽電子の寿命

超微粒子中の陽電子の寿命は同じ元素のバルク試料の寿命と異なることが予想される。この予想は、バルク試料の場合に空格子点などの存在によって寿命が大幅に変化する⁽⁸⁾ことなどを知っていれば自然に生まれるものであろう。実験によってこれを確かめるために試料としてAu超微粒子と比較のためのAuのバルクを選び寿命の測定を行った。Auを選んだ理由は表面の汚染が最も少ないと考えたからである。

両者に対する寿命の時間スペクトルを図30に共に示す。この時間スペクトルを一見しただけで、超微粒子とバルクとで大きな相違があることがわかる。ピークでの計数値は超微粒子試料で約28,000、バルクで約32,000であり、統

計的なバラツキを小さくするのには十分なカウントである。

図の横軸は多重波高分析器のチャンネル数を示し、その1チャンネルは18.2 psの時間間隔に相当する。仮りに装置の時間分解能が無限に大きい

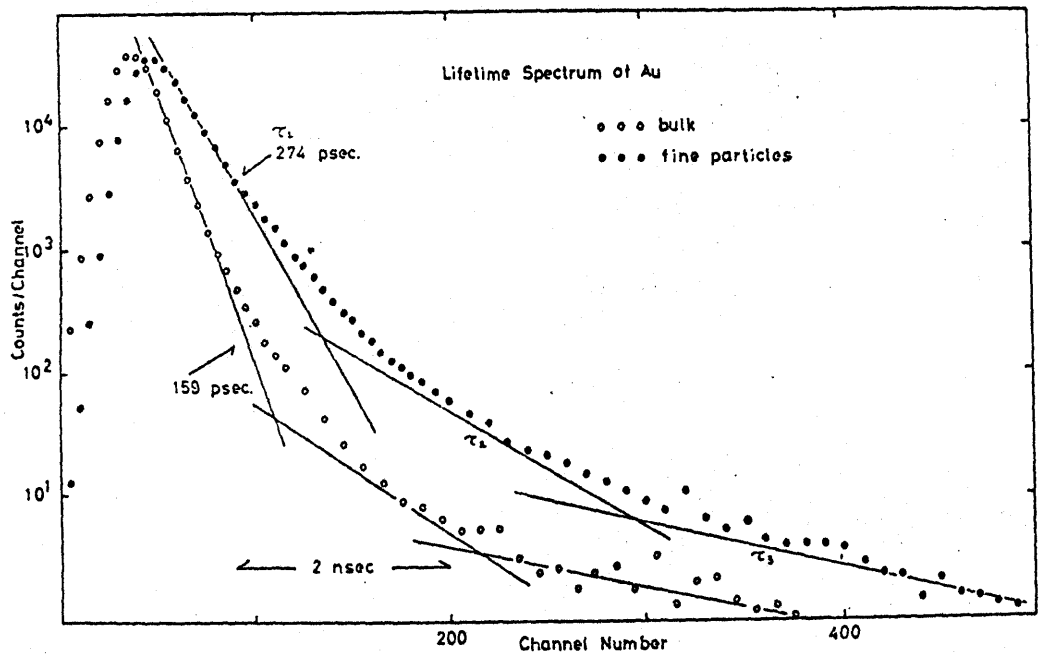


図30. Au中の陽電子の寿命スペクトル：白丸はバルク試料の寿命スペクトル，黒丸は超微粒子試料の寿命スペクトル

(すなわち時間間隔がいくら短くても
区別できる) とすれば, 時間スペクトル
の測定結果は $n_1 \exp(-t/\tau_1)$, $n_2 \exp(-t/\tau_2)$
および $n_3 \exp(-t/\tau_3)$ の3個の指数関数
を重ね合わせたものとなるはずである。
ここで n_1, n_2, n_3 はそれぞれ $t=0$ の
時の計数値であり, 寿命測定装置がス
タート信号によって時間間隔の計数を
始める時間軸の原点, すなわち $t=0$ も
また図30の横軸の特定の1点として決
められるはずである。しかし実際には
本装置の時間分解能は無限大ではない
ので, 分解能曲線(図17)によって測
定結果(図30)を deconvolute しなけれ
ば, 理想的な時間スペクトル $\sum_{i=1}^3 n_i \exp$
 $(-t/\tau_i)$ を得ることはできない。この
deconvolution を正確に行うことは, かな
り厄介な問題⁽²¹⁾なので, ここでは次のよ
うな簡便な手続きによって τ_1, τ_2, τ_3

および n_1, n_2, n_3 を決定した。

- (1) 最初にチャネル数の十分に大きな部分の測定点に注目する。これらの点は陽電子消滅の結果とは無関係な測定値のバラツキである。このバラツキの平均値を求め、その値がバックグラウンドとして時間スペクトルから差引く。
- (2) バックグラウンドを差引いた後の時間スペクトルについて、チャネル数の最も大きな領域の傾きを図の上で決定し、この傾きから寿命 τ_3 と n_3 の値を仮りに決定する。
- (3) τ_3 の成分を時間スペクトルからさらに差引いて得られた時間スペクトルについて、(2)と同様な方法で τ_2 と n_2 を決定する。
- (4) τ_2 の成分をさらに差引いて最後に残った時間スペクトルから τ_1 と n_1 と

を決定し、これまでに求めた τ_i , n_i およびバックグラウンドの値の式 (2.2) に代入して全体の時間スペクトルを計算し、実験値と比較して 2 乗偏差値を計算する。

- (5) 上で求めた時間スペクトルの計算値を実験値から差引いて新たにバックグラウンドの値を決定する。この値を使って (2) から (3) の手続きをもう一度行い再び 2 乗偏差値を計算する。この手続きをさらに繰返して 2 乗偏差が最小となる値を求める。

表3. Au超微粒子とAuバルクの陽電子の寿命

| | τ_1 (ps) | n_1 (%) | τ_2 (ps) | n_2 (%) | τ_3 (ps) | n_3 (%) |
|----------------------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| ultra-fine particles | 274 | 96.7 | 779 | 3.1 | 5440 | 0.2 |
| bulk | 159 | 95.3 | 345 | 4.7 | 3350 | 0.0 |

こうして求めた τ_i , n_i の値を最終的な計算結果であるとする。

Au超微粒子とAuバルクに対する τ_i , n_i を表すに示す。超微粒子およびバルクの両方とも、 n_2 と n_3 は合計しても全体の5%以下であり、これらの成分は線源内部での消滅、表面の汚れ、超微粒子試料では線源ホルダーとして用いた雲母の薄片内部での消滅からの寄与と考えることができる。⁽²⁸⁾ したがって τ_1 が試料中での陽電子の寿命であると考えるよい。 τ_1 の精度は ± 10 ps の程度である。バルク試料の τ_1 の値は、他の研究者による値とほぼ一致する。⁽²⁹⁾

第4章 議論

前章で述べたように、金属超微粒子の角相関曲線はバルクの角相関曲線といちぢるしい相違を示した。この角相関曲線の結果を次の手順によって解析しよう。まず§1では金属超微粒子中での陽電子の挙動を考察し、陽電子はそのほとんどが超微粒子表面で消滅することを示す。陽電子が主として表面に束縛されることを考慮して、§2では表面から滲み出した電子の運動量分布をみちびく。§3では超微粒子の角相関曲線を吟味し本実験で得られた結果が表面から滲み出した電子の運動量分布に他ならないことを示す。さらにCu超微粒子について、コンプトン・プロフィールの結果と陽電子消滅の結果との関連について議論する。

§ 1. 金属超微粒子中の陽電子の挙動
最初に陽電子に対するポテンシャルについて考えよう。金属超微粒子中に飛び込んだ陽電子はバルク試料の場合と同様に、1 ps程度の短い時間に試料の温度に対応する熱エネルギーをもつ熱陽電子となる。実験は室温でおこなわれたから、熱陽電子のエネルギーは電子のフェルミエネルギーに較べて十分小さい。そのために陽電子の運動にともなう効果は無視することができ、陽電子はエネルギー固有値 E_0 の基底状態にあるものと見なすことが許される。いま簡単のために、陽電子に対するポテンシャルは試料の内部では位置によらず一定であると仮定すると、このポテンシャルの深さを決めるものは次の因子である。すなわち陽電子のエネルギー固有値 E_0 、伝導電子との相関相互作用

E_{corr} , 超微粒子内に陽電子が存在することによる静電エネルギーの上昇分 E_g , および金属表面から電子がしみ出すことによる表面二重層によるポテンシャル・エネルギー D である。静電エネルギーの上昇分 E_g は粒子の半径を R , 陽電子の電荷を e とすると $0.6 e^2 / R$ で与えられる。 $R = 50 \text{ \AA}$ の場合は $E_g \approx 0.05 \text{ eV}$ となり, E_{corr} や D に較べて無視できるからポテンシャルの深さは図3.1に示すように近似的に

$E_{\text{corr}} = (E_0 + D)$ で表わすことができる。 (30)

超微粒子の外で陽電子の感じるポテンシャルは古典的鏡像力のポテンシャルであるとする。超微粒子の表面からの距離 x が超微粒子の半径 R に較べて十分小さいときにはポテンシャル $V(x)$ は次の式で与えられる。

$$V(x) = -\frac{e^2}{4x} \left(1 - \frac{x}{2R}\right), \quad (x \ll R). \quad (4.1)$$

このポテンシャルは表面すなわち $x=0$ で ∞ に発散してしまうから、表面のごく近くでは古典的な鏡像力の近似は成立たない。すなわちこのポテンシャルは

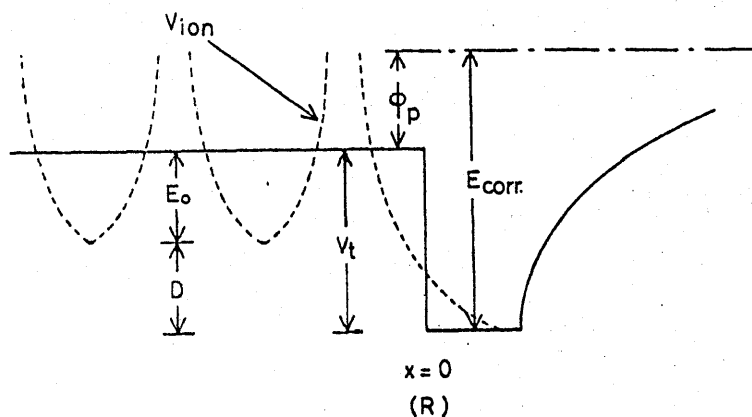


図31. 超微粒子の表面近傍における陽電子に対するポテンシャル：点線はイオンによる Hartree ポテンシャル，1点鎖線は真空のレベル， ϕ_p は陽電子の仕事関数を示す。 $x=0$ は超微粒子の表面の位置を示す。

金属内部のポテンシャルに接続していかねばならない。この接続をおこなうために、表面のすぐ外側でも電子のしみ出しによる相関相互作用 E_{corr} が存在

すると仮定し、 E_{corr} を金属内部と同一の一定値に置換えて鏡像カポテンシャルとの交点まで延長したものが試料外部での陽電子に対するポテンシャルであると仮定する。⁽³⁰⁾ こうして設定した近似的なポテンシャルを図31に示す。超微粒子のすぐ外側に陽電子に対する深い束縛ポテンシャルが存在することが見られる。

金属超微粒子内の陽電子の平衡状態は上述のポテンシャルを用いた Schrödinger 方程式を解くことにより決定することができ。しかし陽電子の寿命は金属中で $150 \sim 300$ ps 程度でありかなり短いので必ずしも平衡状態が実現されるとは限らない。次に超微粒子内での陽電子の運動を考えよう。

陽電子源から試料中に入射した陽電子は 1 ps 程度のごく短時間中に電子およびフォノンと衝突を繰返して熱陽電子

となる。超微粒子の1個を取出して考えよう。陽電子は超微粒子内部のどの場所においても等しい確率で熱陽電子になると仮定する。熱陽電子は解劣により超微粒子内部を移動しながら寿命で消滅する。時間 t の間に陽電子が拡散によって表面に達する割合 $\phi(\beta)$ は球形粒子の場合には次の式で与えられる。⁽³¹⁾

$$\phi(\beta) = \frac{3}{2} \beta \left\{ 1 - \beta^2 + (1 + \beta)^2 \exp\left(-\frac{2}{\beta}\right) \right\}, \quad (4.2)$$

$$\beta = (D_+ \tau)^{1/2} / R.$$

ここで D_+ は陽電子の拡散定数、 τ は寿命、 R は粒子の半径である。

金属結晶中の陽電子の拡散定数 D_+ を定量的に求める試みは未だ成功していないが、電子ガス中の拡散定数 D_+ に対しては次の関係が求められている。⁽³²⁾

$$D_+(T) \approx 1.08 \times 10^{-5} r_s^2 T \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (4.3)$$

電子ガスのフェルミ運動量を P_F とすると r_s は $(9\pi/4)^{1/3} / P_F$ で与えられる。また T は電子ガスの温度である。式(4.3)の与える D_+ の値は、2, 3 の金属についての実験値とかなり良く一致することが報告されている。⁽³³⁾ 本実験で測定した金属では r_s は 2 ~ 3 a.u. であるから室温における D_+ として $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度の値が得られる。この D_+ の値と寿命の測定値を使うと式(4.2)から陽電子が超微粒子の表面に達する割合 \mathcal{G} と超微粒子の粒径の関数として求めることができる。その1例として Ni に対する $\mathcal{G}(\beta)$ の計算結果を図32に示す。粒径が 100 Å の Ni 超微粒子では酔歩によって 95% 以上の陽電子が表面に達することが示される。

本研究で取扱ったすべての金属で
 $(D_+ \tau)^{\frac{1}{2}} \approx 2.0 \times 10^{-6}$ 程度であるから直径が100 Å程度の超微粒子であれば陽電子のほとんどはその表面に達することができる。すでに指摘したように表面には陽電子に対する束縛ポテンシャル

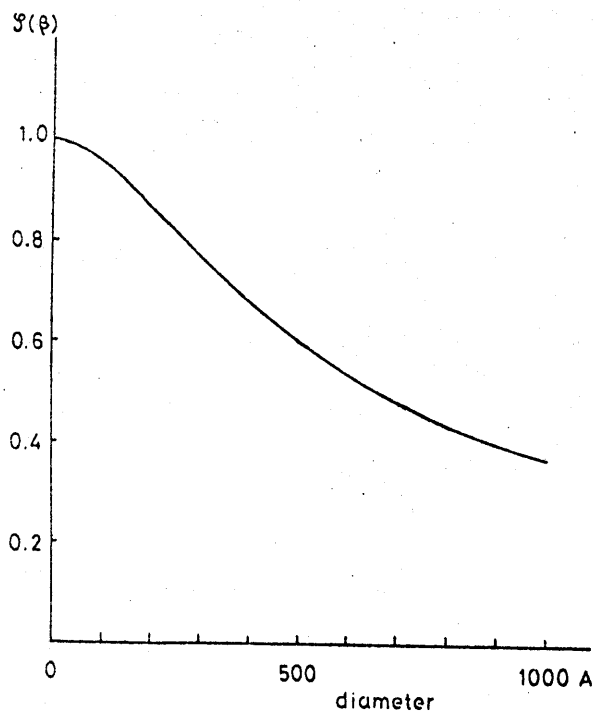


図32. 陽電子が酔歩により金属表面に達する割合: Niに
 対する寿命および拡散定数の値を用いて計算した。他の金属
 に対してもほとんど同じ結果が得られる。

が存在するから、表面に達した陽電子はこのポテンシャルのために表面に束縛され表面近傍の電子と対になり、て消滅すると考えることができる。

§2. 金属超微粒子中の電子の状態

ここでは定性的に金属超微粒子中の電子の波動関数について調べどのような運動量分布が得られるかを考えてみよう。

金属超微粒子の結晶構造および格子定数は2,3の例外を除いてバルクの場合と等しいことが知られている⁽¹⁶⁾から、超微粒子の中で電子の感じるポテンシャルは表面の近傍を除いてバルクと同じ周期ポテンシャルと考えられる。表面近傍の目安としてトーマス・フェルミの遮蔽距離 ρ_s をとる。実験に用いた金属では ρ_s は高々数Aで超微粒子の半径に較

べてはるかに小さい。さらに本実験が室温で行なわれ、試料の超微粒子の大部分は直径が 100 \AA あるいはそれ以上であるので、電子のエネルギー準位の不連続性は考慮する必要がない。したがって表面のごく近傍を除いて電子の波動関数はほとんどバルクの波動関数と等しいことが予想される。⁽³⁴⁾

これに対して試料の表面では、電子の波動関数は指数関数的に減少しつながら真空中に滲み出す。簡単のために "jellium" モデルよって金属表面近傍の電子の状態を定性的に調べよう。 $x=0$ に端を持つ半無限の金属を考える。電子が感じるポテンシャルは金属の内部では $-(E_F + W)$ 、外部では 0 である。ここで W は電子の仕事関数、 E_F はフェルミエネルギーである。すなわち、金属の表面として高さ $E_F + W$ を持つ箱型のポ

テンシヤルの端を考へることによつて、金属内部での電子の波動関数は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (x < 0). \quad (4.4)$$

で表わされる。これに対して表面における電子の波動関数は

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}(x) \exp\{i(k_y \cdot y + k_z \cdot z)\}, \quad (x > 0), \quad (4.5)$$

で記述される。式(4.5)で

$$f_{\mathbf{k}}(x) \propto \exp(-\alpha x),$$
$$\alpha = \sqrt{\{(2m/\hbar^2)(W + E_F) - k_x^2\}}$$

であり、 $f_{\mathbf{k}}(x)$ は x の増加と共に指数関数的に減少する関数である。ここでは上に述べたように試料表面を $x=0$ に

とった。式(4.5)を使って表面近傍の電子による角相関曲線を計算しよう。

最初は簡単のために、陽電子の存在確率は束縛ポテンシャルの中では有限な一定値を持ち、外側では零であると仮定する。波数空間の $k_y - k_z$ 平面内のベクトルを k_r とし半径が k_r の円筒を考える。波数が k_r と $k_r + dk_r$ の間にある電子の消滅速度 $\Gamma(k_r) dk_r$ は体積素片とその位置での消滅速度 $\Gamma(k)$ との積を k_x について積分したもので与えられる。第1章 §2 (3頁) の議論からわかるように $\Gamma(k)$ は $1/d^2 = \{(2m/\hbar^2) \times (E_F + W) - k_x^2\}^{-1}$ に比例するから、 $\Gamma(k_r)$ は次の式で与えられる。⁽³⁵⁾

$$\Gamma(k_r) \propto \int_0^{(k_F^2 - k_r^2)^{1/2}} \frac{2\pi k_r}{(2m/\hbar^2)(W + E_F) - k_x^2} dk_x \quad (4.6)$$

この積分は容易に実行することができ、
 次の結果が得られる。

$$\Gamma(k_r) \propto k_r \ln \left[\frac{\{(2m/\hbar^2)(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} + (k_F^2 - k_r^2)^{\frac{1}{2}}}{\{(2m/\hbar^2)(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} - (k_F^2 - k_r^2)^{\frac{1}{2}}} \right], \quad (4.7)$$

ここで $(k_r \leq k_F)$ である。

超微粒子試料の表面法線の方法は等方的に分布し、 k_r の方法もまた等的に分布しているから、 k_r がこの波数空間のある体積素片 $d k_r$ に落ちる確率は $(4\pi k_r^2)^{-1} \cdot d k_r$ で与えられる。したがって、与えられた角度についての計数率 $N_{\text{coin.}}$ は $\Gamma(k_r) \cdot (4\pi k_r^2)^{-1} \cdot d k_r$ を k_r 空間の平面について積分することによ、て得られる。この平面に垂直な波数ベクトル成分を $k_{\perp} = \hbar mc \cdot \theta$, 平行成分を k_{\parallel} とすれば、計数率 $N_{\text{coin.}}(\theta)$ は次の積分で与えられる。

$$N_{\text{coin.}}(\theta) = \text{const.} \int_0^{(k_F^2 - k^2)^{\frac{1}{2}}} \frac{2\pi k_{\parallel}}{\sqrt{(k^2 + k^2)}} \times \ln \frac{\{(2m/\hbar^2)(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} + \{k_F^2 - (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)\}^{\frac{1}{2}}}{\{(2m/\hbar^2)(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} - \{k_F^2 - (k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2)\}^{\frac{1}{2}}} dk_{\parallel}, \quad (4.8)$$

ここで $(k_{\perp} \leq k_F)$ である。

この結果は表面から真空中に滲み出した電子の角相関が自由電子の放物線とは異なり、FWHM が減少し ゼロ運動量 におけるカット・オフがぼけたものとなることを示し、⁽³⁵⁾ きわめて粗い近似にもかかわらず超微粒子に対する測定結果と良く一致する。

§ 3. 角相関曲線から得られる知見

金属超微粒子の角相関曲線の最も大きな特徴は、バルクの角相関曲線と比較して大幅にその FWHM が減少すること、すなわち narrowing があこっていの

ることである。§2では簡単なモデルによつて表面近傍の電子の角相関曲線を計算し、それが超微粒子の角相関曲線と同じ特徴すなわち narrowing を示すことを導いた。さらに§1で述べたように、超微粒子では陽電子の大部分が表面近傍で電子を捕えて対消滅を行はうと考えられるから、上記の結果とあわせて考えて、おそらく超微粒子の角相関曲線は主に表面近傍の電子による寄与であると予想できる。しかしここでは先ず narrowing を引起す他の可能性について考察しておこう。

narrowing の原因として、(1)試料の酸化、(2)ポジトロニウムの生成、(3)格子欠陥、(4)結晶構造の変化、および上に述べた表面層の影響などが挙げられる。これらの効果と超微粒子試料の narrowing との間の関係について順に

吟味してみよう。

(1) 金属超微粒子の直径はすでに述べたように 100 \AA 程度であるから表面に顔を出している原子はひじょうに多い。

しかもこの実験で真空度は 10^{-5} torr 程度であったから、超微粒子試料が酸化している可能性を無視するわけにはいかない。そこで酸化による影響を調べるためにアルミナ粉末についての測定をおこなった。また、別の試料について真空中で測定した試料を空気にさらし再び測定をおこなってこれらの結果を比較した。酸化物では伝導電子がほとんど存在しないので陽電子の対消滅の相手は局在した電子である。^(36, 37) 金属イオンは陽イオンとして、酸素イオンは負イオンとして示るよう傾向があるので陽電子は主に酸素イオンに引寄せられ、その近傍の電子と対消滅をおこ

す。⁽¹⁰⁾ これらの強く束縛された電子では、角相関曲線の形は芯電子からの寄与と類似のものとなるであろう。したがって酸化物の角相関曲線は、自由電子を持つ金属の角相関曲線よりも幅広い分布を示すはずである。図20(a)のアルミナ粉末の結果はまさにこの予想を裏付けている。さらに Ge および Cu の超微粒子を真空中で測定したのち空気にさらし再測定した結果はいずれも角相関曲線の FWHM が増加している。この事実は超微粒子の角相関曲線の特徴である narrowing とは正反対の傾向であり、narrowing が表面酸化物の効果によって生じたものではないことを示している。

(2) 電子と陽電子との結合によって生成される準原子すなわちポジトロニウムが超微粒子試料中で生成されるならば、ポジトロニウムの消滅によって

$\theta = 0$ の回りに集中したまじょうに鋭い運動量分布があらわれる。この効果は観測される角相関曲線の FWHM を減少させることができる。⁽¹³⁾ しかしポジトロニウムは通常の金属のような高密度 ($2 \leq \rho < 6$) の電子ガス中では形成されないことが知られている。⁽³⁸⁾ もしポジトロニウムが形成されるとすれば、それらは超微粒子間の隙間に存在し、隙間における気体の存在に強く影響されるであろう。たとえばポジトロニウムの生成は Ar ガスの存在によって増加することが報告されている。⁽³⁹⁾ そこで Al および Ni の超微粒子試料を Ar ガス中で測定した。しかし、真空中および 1 気圧の Ar ガス中の結果は実験誤差の範囲内で全く一致することが確かめられた。この結果から、ここで測定した金属超微粒子の場合にはポジト

ロニウムは生成されていふのと考えることができる。

(3) バルク試料においては空格子点の濃度が増加すると角相関曲線のFWHMが減少し、芯電子と消滅する割合も減少することが知られている。⁽⁴⁰⁾ 陽電子と空格子点との相互作用はむしろ大きき、 10^{-5} 程度の濃度の空格子点が存在すれば全ての陽電子は空格子点に捕えられそこで消滅する。⁽⁴¹⁾ そのような場合でも、今までに報告された空格子点、転位等の格子欠陥によるFWHMの減少は高々5%である。⁽⁴⁰⁾ 本研究で測定した超微粒子試料の角相関曲線のnarrowingは10~15%にも達している。したがって超微粒子のnarrowingは空格子点などの効果によつては説明できない。

一方、金属超微粒子の結晶学的研究

によれば、単純金属では空格子点や転位をほとんど持たないことが知られている。⁽²⁾ ただし、貴金属超微粒子では双晶による境界面を含むことが多い。

しかし双晶境界面の陽イオン密度は完全結晶内部とほとんど変わらない⁽⁴²⁾から、双晶境界の陽電子が特に束縛され易いとは考えられない。この点からも観測された narrowing を格子欠陥によって説明することは不可能である。

格子欠陥によって陽電子が捕えられることにより陽電子の寿命も大幅に増加することが報告されている。⁽²⁹⁾ Auバルク試料を十分に焼鈍した場合の寿命は 139.3 ± 4.0 ps であるが、塑性変形した試料では 192.4 ± 2.0 ps に増加する。しかし Au 超微粒子中の寿命は 274 ± 10 ps となり塑性変形した試料の場合よりもさらに大幅に増加し、格

子欠陥の影響によって説明することは困難である。

(4) 金属超微粒子とバルク試料とで結晶構造が異なる場合がある、3の金属について報告されている。しかし、ここで測定した超微粒子ではバルクと同一の結晶構造を持つことが調べられているので、⁽¹⁶⁾ 結晶構造の変化によるFWHMの減少の可能性を考慮する必要はない。

上述のように、金属超微粒子の角相関曲線の narrowing は、試料の酸化、ポジトロニウムの生成、超微粒子内部の格子欠陥による陽電子の束縛、結晶構造の変化などによって説明することができたりことが示された。したがって、narrowingの原因として試料表面の効果が最後に残る。表面近傍における電子の運動量分布については、簡単なモデルを使って与えることで議論した。

ここでは表面から滲み出した電子と表面に束縛された陽電子との対消滅を考慮することにより実験で得られた超微粒子の角相関曲線についての議論を行なう。

まず、陽電子が超微粒子表面に束縛されていることによる効果について考える。陽電子が表面に垂直な方向(x 方向)の Δx 程度の広がりの中に局在しているとすると、不確定性原理において陽電子の x 方向の運動量の不確定さ Δp_x は $\hbar/\Delta x$ の程度となる。したがって、局在した陽電子の消滅による角相関曲線は、陽電子の運動量を零とした場合の角相関曲線を Δp_x 程度の広がりを持つ分布関数によって重畳したものとみる。この場合には、観測される消滅対の運動量密度 S_{obs} は次のように表わすことができる。

$$\rho_{\text{obs.}}(k) = \sum_{k'} \rho_{-}(k') \rho_{+}(k-k') . \quad (4.9)$$

ここで S_{-} , S_{+} はそれぞれ電子および陽電子の運動量密度である。陽電子に対する束縛ポテンシャルを厳密に与えることは困難であるので、 $S_{+}(k-k')$ の定量的に正確な値を定めることは困難である。そのためここでは $S_{+}(k-k')$ が角相関曲線をぼかす効果を、ちょうど装置の分解能が有限であることにより角相関曲線がぼけける効果と結果的には同一であることに着目して、分解能が実効的に低下するとみだして表わすこととする。これを実効分解能と呼ぶ。

陽電子の運動量に相当する角度の偏りを $\theta_{+} = P_{+x} / mc$ とする。ここで、 P_{+x} は x 方向の陽電子の運動量成分である。この偏角の平均値は陽電子の平均

運動エネルギー $\langle T_+ \rangle$ を用いて次のように表わすことができる。

$$\langle \theta_+^2 \rangle = \frac{1}{3} \left\langle \left(\frac{p_+}{mc} \right)^2 \right\rangle = \frac{2\langle T_+ \rangle}{3mc^2} \quad (4.10)$$

ここでは、超微粒子の表面法線方向は等方的に分布していると仮定して

$\langle p_{+x}^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle p_+^2 \rangle$ の関係を用いた。

角相関測定装置の幾何学的分解能を σ_g とすると、実効分解能は次の式で与えられる。⁽⁴³⁾

$$\sigma^2 = \sigma_g^2 + \langle \theta_+^2 \rangle = \sigma_g^2 + \frac{2\langle T_+ \rangle}{3mc^2} \quad (4.11)$$

用いた装置の幾何学的な分解能 σ_g の値は 0.63 mrad. である。 $\langle T_+ \rangle$ として Stott と Hodges による計算値⁽³⁰⁾ を用いると、測定した金属のいづれに対しても実効

分解能 σ は 2~3 mrad. 程度となる。

角相関曲線に対する実効分解能の影響は次のようにして見積る。図21に示すように、単純金属超微粒子の角相関曲線では伝導電子からの寄与は近似的にガウス分布とみなすことができる。ガウス分布の場合には、実効分解能 σ による FWHM の増加は次のように表わされる。

$$(\text{FWHM}_{\text{obs.}})^2 = (\text{FWHM}_{\text{true}})^2 + \sigma^2 . \quad (4.12)$$

ここで FWHM_{obs} は観測される角相関曲線の半値幅、 $\text{FWHM}_{\text{true}}$ は真の半値幅である。 σ に対して 2 mrad. を、 FWHM_{obs} として単純金属の代表的な値 6 mrad. を代入すると $\text{FWHM}_{\text{true}}$ は約 5.6 mrad. となり、 FWHM_{obs} との相違は高々 7% の程度である。すなわち、陽電子の束縛に

よる運動量のぼけの程度は小さく、観測された超微粒子の角相関曲線はほとんど物値の電子状態を反映したものと見える。したがって、以下の議論ではこの運動量のぼけを無視する。

次に金属表面における電子のしみ出しの効果について考える。金属表面では電子の波動関数は真空中に指数関数的にしみ出す。この電子のしみ出しにより、金属表面に電気二重層ができる。金属表面からしみ出した電子の密度分布を次の式で近似しよう。

$$\begin{aligned} n(x) &= \bar{n} - \frac{1}{2}\bar{n} \exp(\beta x), & (x \leq 0). \\ &= \frac{1}{2}\bar{n} \exp(-\beta x), & (x > 0). \end{aligned} \quad (4.13)$$

ここで \bar{n} は金属内部の平均電子密度であり、 β はしみ出しのパラメータで

ある。電気二重層による金属の外部と内部のポテンシャル・エネルギーの差 D は β と次の関係で結び合っている。

$$D = 4\pi e^2 \bar{n} \beta^{-2} \quad (4.14)$$

このモデルを使用して計算した仕事関数は多数の金属についての実験値とかなり良い一致を示す。⁽⁴⁴⁾ したがって式(4.14)によって種々の金属の D の値を見積ることができ、逆に D がわかれば電荷密度の滲み出しの程度を式(4.13)から知ることが出来る。

上述の、金属表面における陽電子と電子の密度分布の様子を模型的に図33に示す。図に見るよりに超微粒子では陽電子は表面に局在し、その位置での電子密度は試料内部における電子密度にくらべてかなり小さい。第1章より2

で述べたように、角相関曲線の FWHM は陽電子位置における電子密度の $\frac{1}{2}$ 乗に比例するから、超微粒子の角相関曲線の FWHM はバルクの FWHM と比較して大幅に減少することが期待される。

以上の結論は "jellium" モデルから導びかれたものであるから、単純金属の

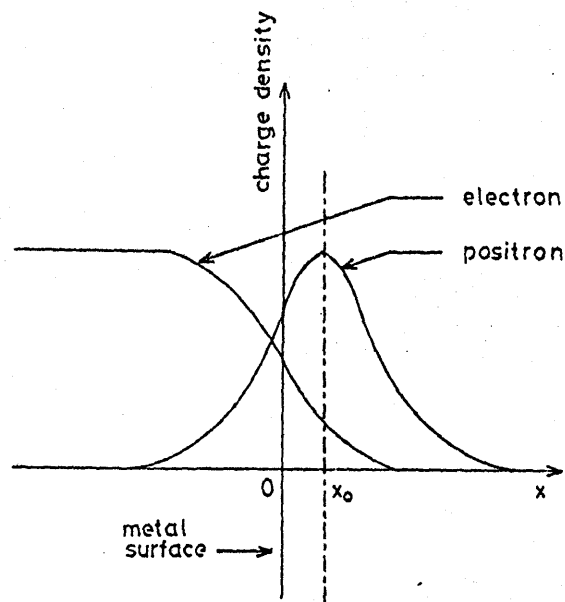


図33. 超微粒子の表面近傍における電子と陽電子の電荷分布: Au 超微粒子の寿命から推定した x_0 の値は 0.26 a.u. である。

場合に最もよくあてはまるものと考えられる。表4の最後の欄に示すように単純金属の結果は W_f/W_b がいづれも1よりかなり小さく、超微粒子のFWHMが減少することを示している。さらに詳細に比較すると、角相関曲線の narrowing の程度すなわち W_f/W_b は金属の種類によって異なることがわかる。この結果は次のようにして理解することができる。

表面の束縛ポテンシャルの位置における電子密度は式(4.13)によって与えられる。仕事関数から求めた D の値⁽⁴⁵⁾を式(4.14)に代入して緩和定数 β を求める。表4の第2欄に示すように、Cd, Zn, Al の β の値はほとんど同じであり、これは、これらの金属の表面近傍の電子の滲み出しがほとんど同じであることを示している。したがって、

表4. 単純金属の表面2重層D, 電荷密度の緩和定数 β , 束縛ポテンシャルの深さ V_t , および W_f/W_b の値を示す。

| | D (au) | β (au) | V_t (au) | W_f/W_b |
|----|--------|--------------|------------|-----------|
| Al | 0.13 | 1.64 | -0.30 | 0.81 |
| Zn | 0.11 | 1.51 | -0.27 | 0.88 |
| Cd | 0.07 | 1.57 | -0.23 | 0.96 |
| Pb | 0.01 | 4.71 | -0.17 | 0.86 |

これらの角相関曲線の narrowing の程度はもっぱら陽電子の局在の程度に依存する。局在の目安として $V_t = E_0 + D$ とすると (図31参照), V_t が大きければ陽電子の局在の程度が増加し FWHM が減少する。表4における V_t と W_f/W_b の関係はまさにこの事情をよく表わしている。一方, Pb に対する V_t の値は Cd, Zn, Al に対する値と比較してむしろ小さい。 V_t が小さいことは陽電子の局

左の程度もまた小さいことを示している。しかし β の値に因しては、Pb は他の3者に較べてはるかに大きく、電子の滲み出しが小さいことを表わしている。Pb 超微粒子の角相関曲線の FWHM がバルクのものに較べてかなり小さい値を示すのは、この物値では表面からの電子の滲み出しが小さいことによると考えることができる。

第3章では、Ge も単純金属の仲間に入れて実験結果を述べたが、Ge は半導体であって自由電子はほとんど存在しない。しかし自由電子の代わりに価電子が表面に滲み出し、表面の束縛ポテンシャルに捕えられた陽電子と対消滅を行なうから、角相関曲線の変化の傾向は単純金属の場合とほとんど変わらないと考えてよいであろう。ただし、 D と V_0 の値は Ge に対して求められて :

いよいよのでこれ以上の議論はできない。

これまで述べたように、単純金属超微粒子の角相関曲線における narrowing は、試料の表面に束縛された陽電子が表面から指数関数的にしみ出した電子と対消滅するとして良く説明できた。さらに、束縛ポテンシャルは金属表面の外側に形成されるから、陽電子と芯電子の重なり (overlap) が減少し芯電子と消滅する割合が減少する。すなわち単純金属超微粒子において見られる角相関曲線の narrowing と芯電子との消滅割合の減少も互いに矛盾なく説明できる。

表面からしみ出した電子の運動量分布はすでに与えて導いたから、その結果に基づいて角相関曲線を計算してみよう。ここでは計算を簡単にするために、金属表面における陽電子に対する

ポテンシャルとして図34 に示す箱型ポテンシャルを採用して陽電子の波動関数を求め、その波動関数から表面近傍における陽電子の存在確率を計算した。超微粒子の角相関曲線の計算は次のようにして行なった。角相関曲線への寄与を超微粒子内部の電子によるものと、表面から滲み出した電子によるものと、の両者から成るとし、内部からの寄与は自由電子気体の放射線、外部からの寄与は式(4.8)で与えられると仮定

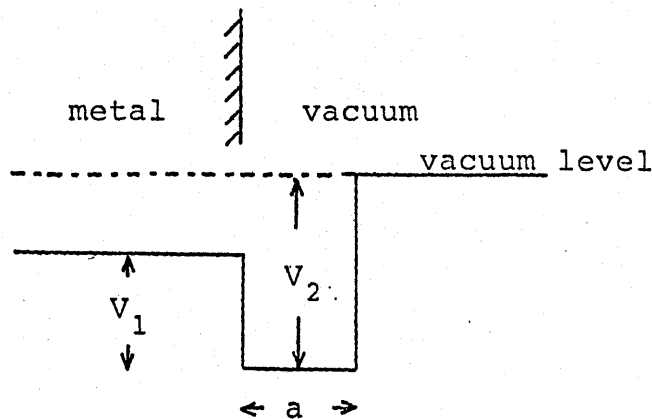


図34. 金属超微粒子の表面近傍における陽電子に対する束縛ポテンシャル: $V_1 = E_0 + D$, $V_2 = E_{\text{corr}}$ である。

し、その各々にかける重みは陽電子の存在確率から計算する。この計算についての詳細は Appendix I に述べる。こうして求めた角相関曲線を実験値と共に図35 (a) - (b) に示した。

簡単なモデルによる計算にもかわららず、計算値は実験値の特徴をよく表わしていることがわかる。このような一致は、金属超微粒子の角相関曲線の特徴が主として表面近傍の電子の寄与によつてつくられていることを裏書している。計算値の一致は Al で最も良く、Zn, Cd では高運動量部分でかなりの不一致が生じている。後者では芯電子の空間的な広がりがかなり大きく、自由電子ガスのモデルが Al の場合に較べてはあまり良く成立たない⁽²²⁾ ことが原因の一つであらう。また全消滅速度に占める芯電子からの寄与もなごうに大

きいから (56頁, 表1 参照), 芯電子の寄与をガウス分布近似によって分離することが超微粒子の場合にはあまり良

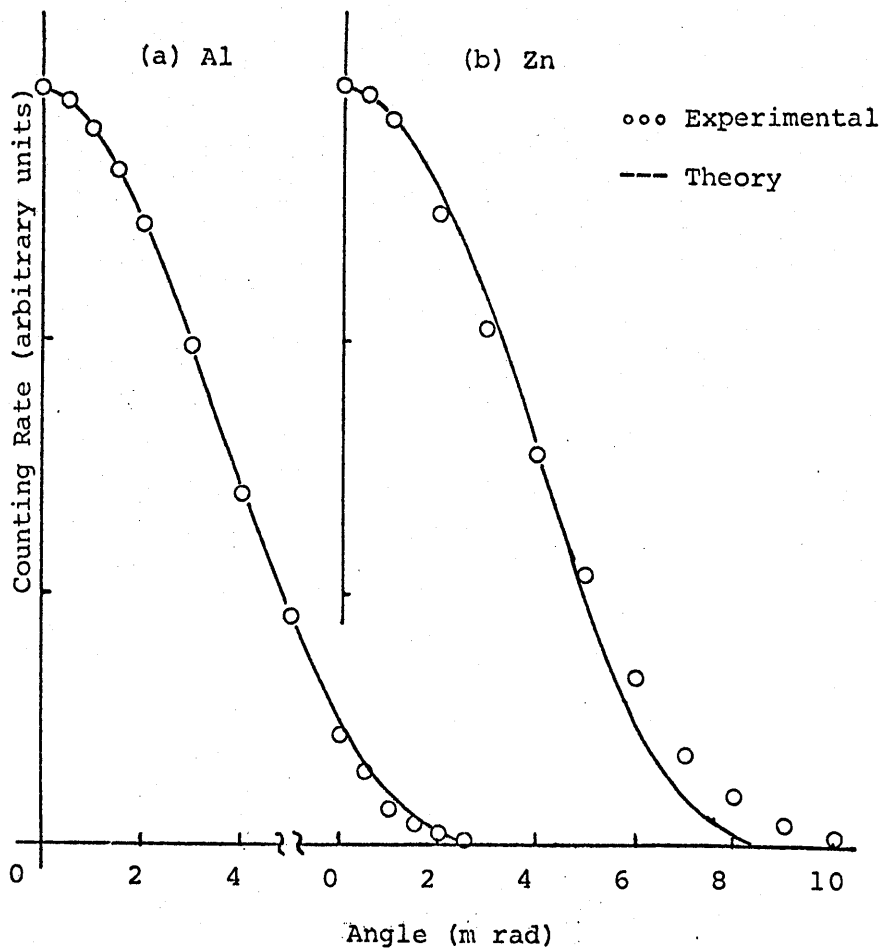


図35. 金属超微粒子の角相関曲線: 白丸は実験値, 実線は計算値. 実験値と計算値とは $\theta = 0$ の値で規格化した。

い近似になつて、いろいろなことも原因のふ
とつと考えられる。

貴金属超微粒子の場合には、図25(a)
~(c)に示したように、d電子をも含め

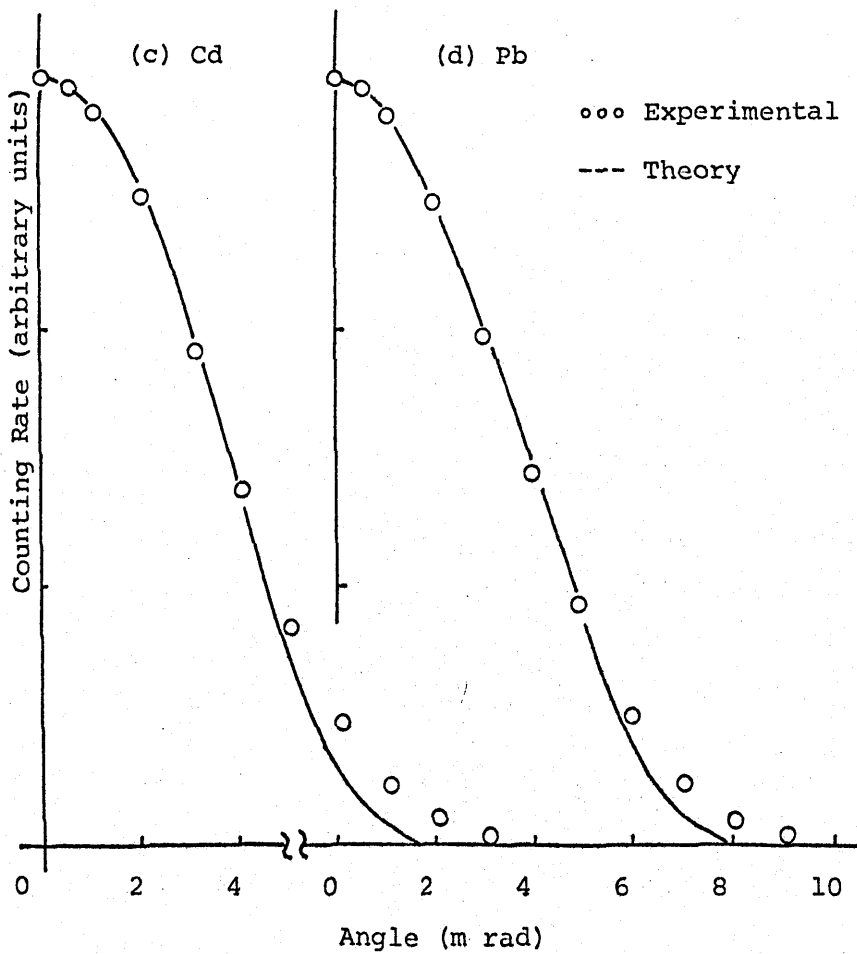


図35 (c) Cd, (d) Pb.

た芯電子の寄与を差引いた角相関曲線はバルクの結果と比較して幅の広い分布をもつ。このような特徴をもつ貴金屬超微粒子の角相関曲線について考察を進めよう。

貴金屬は單純金屬と異なりかなり広く空間的に分布した d 電子をもつ。⁽²⁷⁾

このような d 電子が存在するために、貴金屬の角相関曲線の解析は單純金屬の場合に較べてはるかに困難である。

バルク試料の場合については、試みに單純金屬の場合と同じ方法で芯電子の寄与を取除いてみた結果が図25である。この結果は意外にも1原子あたり1個の自由電子が存在すると仮定したときの放射線に近い角相関曲線を与え、 d 電子は芯電子といふ。よに単一のガウス分布関数によって差引かれることが示される。

次に超微粒子の場合について同様な試みを行なった結果を同じく図25に示した。すなわち、単純金属の場合と同様に伝導電子以外の電子の状態は超微粒子の場合もバルクの場合と同一であると仮定し、バルクの場合と同じ θ_0 をもつガウス分布曲線によって芯電子とd電子との寄与を合わせて表わすことができると仮定した。もしこの仮定が正しければ、全角相関曲線からこの分布曲線を差引いて得た結果はバルクの結果に較べてFWHMの小す角相関曲線を与えざるはずである。しかし図25から明らかたよるに、超微粒子のFWHMはバルクのFWHMより大きく、上記の仮定が成立しないことを示している。

貴金属に肉しても、角相関曲線に対する芯電子と伝導電子の寄与はほとんど単純金属の場合と変わらないと考える

ことができる。したがって、貴金属超微粒子の角相関曲線が単純金属の場合と大きく異なるのはd電子の寄与のためであると考えるのが自然である。貴金属でもバルクの場合は芯電子とd電子の寄与を合わせて単一のガウス分布曲線で表わすことができたから、この点に因しては少なくとも結晶の内部におけるd電子の状態は伝導電子よりもむしろ芯電子に近いといえる。これに対して、表面近傍におけるd電子は芯電子と異なり表面から外部に向かって滲み出していることが強く予想され、角相関曲線に対して伝導電子と良く似た特徴を示す寄与を与えることが考えられる。

前にもしばしば述べたように、超微粒子における陽電子消滅では表面近傍の電子の寄与が特に強調されるために

表面から外部へしみ出しているd電子のふるまいが角相関曲線に強く表われても不思議ではない。

超微粒子の角相関曲線について伝導電子の寄与は単純金属の場合と同様であるとするれば、図36の1点鎖線によってその寄与を定性的に示すことができる。

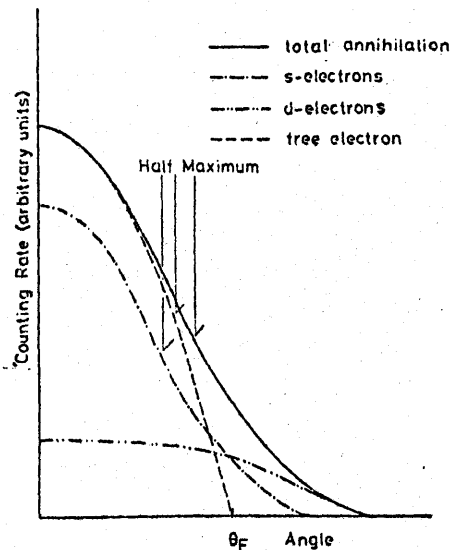


図36. 貴金属超微粒子のモデル角相関曲線: 測定値(実線)は、伝導電子からの寄与(1点鎖線)とd電子からの寄与(2点鎖線)の和と考えることができる。

実線で示される角相関曲線の実験値との差(2点鎖線)は表面から滲み出したd電子の寄与を与える。試料表面からのd電子の滲み出しは、d電子が貴金属においてもともとかなり広い空間的分布をもち、その結果かなりのエネルギー幅をもつdバンドを形成していることから当然予想されることであり、⁽⁴⁶⁾陽電子消滅角相関の実験によつてd電子の滲み出しが直接的に検出されることは極めて興味深い。

最後に遷移金属について議論する。遷移金属では貴金属よりもさらにd電子の空間的広がりの方が大きく、dバンドは伝導バンドと強く混合していてd電子と伝導電子とを分離して取扱うことはできない。その上、芯電子は強く局在してイオン芯を形成し陽電子と対消滅をおこなう確率が小さいことは

単純金属の場合に見られる通りである。
d電子と伝導電子とが混合したバンド
の大部分はd電子によって占められて
いるから、遷移金属の角相関曲線は主
としてd電子の運動量分布を表わすも
の⁽¹⁰⁾と考えるとよいであろう。

NiおよびPdの超微粒子の結果がバル
クと比較して図26(a), (b)に示されて
いる。これは全角相関曲線であるが、
上に述べた理由で、これがd電子の運
動量分布をほぼ表わしていると考えて
よいであろう。NiおよびPdの両者とも
超微粒子の角相関曲線はそれぞれのバル
ク試料の角相関曲線よりもFWHMの
小さく、しかも高運動量部分が減少し
た分布となっていて、この相違は単純
金属の角相関曲線に因して超微粒子と
バルクとの間に見られる相違と同様の
ものである。すなわち、NiとPdの超微

粒子の角相肉曲線から、表面近傍の d 電子の運動量分布は伝導電子の場合と同様に narrowing をおこしているものと結論できる。

以上の議論により、金属超微粒子の角相肉曲線は単純金属のみならず貴金属および遷移金属においても、超微粒子の表面近傍で運動する電子の運動量分布を主として表わすものであることが明らかにされた。超微粒子試料に対する陽電子消滅の実験が金属の表面近傍における電子を特に選択的に拾い出しその性質を研究することに向いているのは、プローブである陽電子が表面に形成される束縛ポテンシャルに捕えられて、表面に滞在する確率が試料内部に滞在する確率にくらべて圧倒的に大きいことによる。したがって、超微粒子を試料とした陽電子消滅の実

驗は物質の表面における電子の状態を研究する有力な手段と考えることができ、試料の表面における化学的吸着あるいは物理的吸着などの表面現象を研究する上においても有力な情報を提供することができるであろう。

本実験においても遷移金属であるNiの超微粒子を適度に酸化させると、角相角曲線にFWHMの狭いピークの発生が観測され、希ガス液体⁽⁴⁷⁾、水晶⁽⁴⁸⁾、氷⁽⁴⁹⁾などで観測されているポジトロニウムが生成されていることが確認された。最近Fe超微粒子についても著者らによって同様な実験がおこなわれ、Niの場合と同様にポジトロニウムの生成が観測された。⁽⁵⁰⁾ 金属超微粒子でも単純金属や貴金属ではポジトロニウム・ピークは観測されず、また遷移金属でもPdではポジトロニウムの生成は観測

されなかった。

金属試料におけるポジトロニウムの生成は今までに報告されておらず、本実験においてNiなどの遷移金属超微粒子でポジトロニウムの生成がみられたことは新しい知見である。ポジトロニウムの生成条件に関して、Ore gapモデルによる議論が一般に行なわれている。⁽¹⁰⁾⁽⁵¹⁾ このモデルは気体中のポジトロニウムの生成について記述されており、本研究で取扱っているような固体に対してそのまま使うことができない。ポジトロニウム生成に関する議論を詳細に行なうことは本論文の範囲を越えるので、Ore gapモデルの修正に関する議論はAppendix IIに譲る。

陽電子消滅の実験は元来、陽電子と電子の双方が関係しているから、実験により得られた結果は電子に関する情

報を含むと同時に陽電子に關する情報をも含んでいる。多くの実験では、消滅時に陽電子は熱陽電子になり、ていて、電子の運動量の大きさの平均値に較べて陽電子の運動量の大きさは無視し得るほど小さいと仮定して電子の運動量分布を決定している。本研究の超微粒子試料の場合には、陽電子が金属表面に捕えられる効果を積極的に利用して表面近傍の電子を選択的に拾い出すことに成功した。この場合も陽電子の状態は近似的な束縛ポテンシャルを与えて計算したもので、その限りでは陽電子消滅によって得た“電子に關する情報”には常に陽電子の状態をどう考えたかに基づく不確かさがつきまとう。

この点を明らかにするためにCu超微粒子を試料としてコンプトン散乱の実験を行った。コンプトン散乱は試料

中の電子によって、試料に入射したX線が非弾性散乱を受け⁽⁵²⁾る現象であり、この現象を測定すれば試料中の電子の

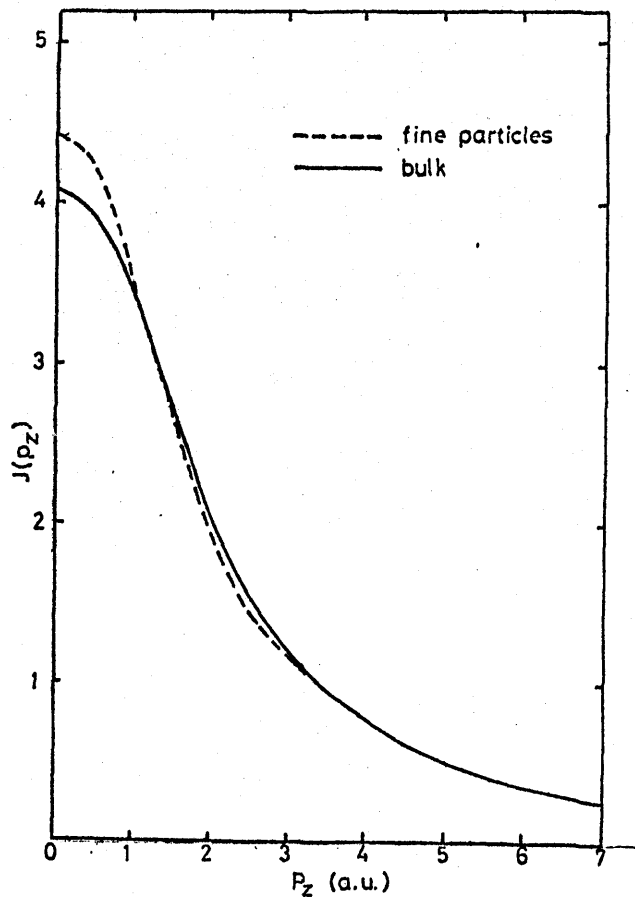


図37. Cuのコンプトン・プロフィール：実線はバルク試料，点線は超微粒子のプロフィール。面積が一定になるように規格化してある。

運動量分布が直接求められる。最近 S
SD (半導体検出器) の採用によりコン
プトン散乱実験の精度がむしろ向上
したために、固体中の電子の運動量
分布を定める目的にも使われるよう
になった。⁽⁵³⁾ 測定値の精度は陽電子消滅
実験の場合に較べて低いのが欠点であ
るが、電子の運動量を他の因子を考慮
することなく直接求めることができる
利点がある。著者らが Cu 超微粒子に
ついてコンプトン散乱の実験を行っ
たのは、陽電子の状態に関する不確か
さを除外して、表面近傍の電子の運動
量分布を実験的に求め、陽電子消滅の
結果と比較して陽電子に関して著者の
用いた近似が適当であったかどうかを
吟味するのが目的であった。コンプト
ン散乱を運動量の関数として表わした
とき、これをコンプトン・70°フィルと

呼んでいる。Cu超微粒子とCuバルクについてのコンプトン・プロフィルの実験値を図37に示す。両者の比較からわかるように、コンプトン・プロフィルで得られた超微粒子中の電子の運動量分布は陽電子消滅実験で得られた運動量分布と同一の特徴を具えていることを示し、陽電子の状態に関して著者の用いた取扱いが誤っていないことを実証した。Cu超微粒子のコンプトン散乱実験の詳細についてはすでに著者らの発表した論文 "Compton Profile of Ultra-Fine Particles of Copper" を Appendix III として添附した。

第5章 結 論

直径が数 100 Å 以下の微粒子（超微粒子）は、通常寸法の物質（バルク）とは種々の点で異なる性質を示す。これらの性質を研究することは、基礎的な興味だけでなく応用の面でも大きな関心をよんでいる。本研究では、それらの特性を示す主な原因の一つである金属超微粒子の電子状態についての知見を得るために陽電子消滅法による実験を行った。

金属は、その電子状態の違いから単純金属、貴金属および遷移金属の3種類に分類することができ、それぞれ固有の性質を示す。これらの金属のうちから、単純金属として Al, Zn, Ge, Cd, Pb, 貴金属として Cu, Ag, Au, 遷移金属として Ni, Pd を選び希ガス中蒸発法

によつて超微粒子試料を作製した。

これらの金属のバルクおよび超微粒子試料に対して ^{64}Cu または ^{58}Co から放射される陽電子を入射させ、試料内の電子との対消滅の際に発生する2個のγ線の放射角の相関を測定し、次の結果を得た。

(1) 単純金属ではいずれも、芯電子との対消滅の全消滅に対する割合がバルクの場合に較べて大幅に減少した(56頁表1参照)。全消滅から芯電子による寄与を差引いた残りは伝導電子による寄与である。単純金属のバルクの場合、伝導電子による角相関曲線は自由電子モデルによる放物線と良く一致する。これに対して、超微粒子試料ではどの金属に対する角相関曲線もFWHMの大幅な減少が見られ、バルクの場合に観察されたフェルミ・カット

オフが消失してゐるのが認められた。
バルクの半値幅 w_b に対する超微粒子の
半値幅 w_f の比, w_f/w_b , は各金属につ
いて次のように得られた。Al, 0.81;
Zn, 0.88; Ge, 0.87; Cd, 0.96; Pb,
0.86.

(2) 貴金属では伝導電子と芯電子の
ほかにバンドを形成する d 電子が存在
する。貴金属超微粒子の角相関曲線ご
は、単純金属の場合と同様に芯電子と
の消滅の割合が大幅に減少する。しか
し貴金属の場合には、結晶内部におけ
る芯電子と d 電子の角相関曲線に対す
る寄与を全体の角相関曲線から差引い
た結果を超微粒子とバルクで比較する
と、単純金属の場合と逆に、超微粒子
の角相関曲線の半値幅はバルクの値よ
りも大きくなる。超微粒子の値
とバルクの値の比, w_f/w_b , の値は各

金属に対して次のとおりである。Cu, 1.21; Ag, 1.29; Au, 1.18.

(3) 遷移金属のdバンドは貴金属の場合よりもはるかに強くsバンドと混合している。さらに、d電子の数はs電子の数に比べて多いから、d電子の角相関曲線への寄与は圧倒的に大きい。そのために単純金属や貴金属のように芯電子、あるいは結晶内部における芯電子とd電子の角相関曲線への寄与を全体から正確に差引くことは非常に困難である。しかし、Niの場合について極めて粗い近似としてガウス分布近似によつて芯電子と結晶内部に存在するd電子との寄与を差引くと、定性的にはNiも貴金属の場合と同様に、超微粒子の角相関曲線の半値幅がバルクの値よりも大きくなることが認められる。さらにNi超微粒子の角相関曲線に現れ

水に特異な現象は、試料を僅かに酸化させた時に角相関曲線の頂上に生じた極めて幅の狭いピークである。このピークの半値幅は 1.8 mrad であり、その高さは酸化の程度によって変化する。

以上の超微粒子の角相関曲線に考察を加えた結果は次のようにまとめられる。

(1). 超微粒子試料においては、陽電子の大部分は超微粒子の表面近傍で電子と対消滅を行う。したがって、角相関曲線から求められる運動量分布は電子の表面状態に対する運動量分布を示している。金属中の陽電子の拡散、金属表面における陽電子に対する束縛ポテンシャル、などの理論的ならびに実験的研究の結果は上記の結論を支持している。

(2). 単純金属の超微粒子では角相関

曲線から得られる電子の運動量分布は表面近傍の伝導電子の運動量分布を示しているとして結論できる。表面に束縛された陽電子と外にしみ出した電子が対消滅するとして、表面電子の角相関曲線を計算した。この計算結果は実験と良く一致することから上記の結論が裏づけられる。

(3) 貴金属超微粒子の角相関曲線はその d 電子が表面近傍では結晶内部とかなり異なる状態を持つことを示唆している。すなわち表面近傍では d 電子も伝導電子と同様に表面から外界へしみ出し、結晶内部での d 電子の運動量分布よりは狭い運動量分布を持つ。遷移金属においては d 電子のこのしみ出しの傾向はさらに強くなる。

(4) Ni超微粒子を僅かに酸化させたときその角相関曲線の頂上に鋭いピー

クが現われる。気体中でのポジトロニウム生成の可能性を論じた Ore Gap モデルに基づいた考察の結果、このピークがNi超微粒子において生成したポジトロニウムによるものであると結論される。この考察によれば、Niだけでなく他の遷移金属超微粒子においてもポジトロニウム生成の可能性があることが示される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、終始指導していただいた野口精一郎助教授、陽電子消滅の実験を指導していただいた東北大学金属材料研究所長谷川雅幸博士、また共同利用として陽電子消滅測定装置の使用を許可してくださった東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設長矢島聖史教授に心より感謝いたします。さらに、岩間義郎教授、美浜和弘教授には論文の閲読をしていただきありがとうございました。新潟大学理学部田巻繁助教授には有益な議論をしていただきありがとうございました。

また実験にあたり、青山照三氏、松尾進博士はじめ第5講座の皆様、上記利用施設の皆様に援助していただきありがとうございました。論文の清書にあたり、菅沼幹

裕氏、村崎俊一氏、松尾久代氏に御協
力いただきました。ここで厚く御礼申
上げます。

Appendix I. 金属表面における陽電子の束縛エネルギーの計算

金属表面に陽電子をトラップする役割を果たす束縛ポテンシャルとして、図34(123頁)の箱型ポテンシャルを仮定し、角相関曲線を束縛エネルギー E_b の関数として求め実験値と比較することによって陽電子の束縛エネルギー E_b を決定した。

試料の表面に垂直方向のポテンシャルの幅 a は数 A の程度で超微粒子の半径に較べるとはるかに小さいから、超微粒子の表面を近似的に半無限の金属表面に置換えて考えることができる。したがって、金属表面の陽電子は表面に平行な方向では自由に運動でき、表面に垂直な方向でのみ束縛されることになる。表面を $y-z$ 面とすると陽電子の

波動関数は次の式で表わされる。

$$\psi_+(\mathbf{r}) = \text{const.} \exp\{-i(k_y \cdot y + k_z \cdot z)\} f_k(x) \quad (\text{I.1})$$

ここで x 軸の原点を金属表面にとる。
陽電子に対するポテンシャルを $V(x)$ と
すると x 方向に対する波動関数 $f_k(x)$ は
次の方程式を満足しなければならない。

$$-(\hbar^2/2m) \frac{\partial^2}{\partial x^2} f_k(x) + V(x) f_k(x) = E_+ f_k(x) \quad (\text{I.2})$$

ここで E_+ は陽電子の固有エネルギーを
表わし、ポテンシャルの幅 a の解析関
数として次の式で表わされる。

$$\tan(Ka) = K(K_1 + K_2) / (K^2 - K_1 K_2), \quad (\text{I.3})$$

$$K = \sqrt{2mE_+/\hbar^2}, \quad K_1 = \sqrt{2m(V_1 - E_+)/\hbar^2},$$

$$K_2 = \sqrt{2m(V_2 - E_+)/\hbar^2}.$$

また、陽電子が金属内部に存在する確率 α_1 と外部に存在する確率 α_2 の比は次式で与えられる。

$$\alpha_1/\alpha_2 = (2K_1)^{-1} / \left\{ \frac{a}{2} + \frac{\sin 2Ka}{4K} + \frac{K}{K_1} \left(\frac{1}{2K_1} - \frac{\cos 2Ka}{2K} \right) + \left(\frac{K}{K_1} \right)^2 \left(\frac{a}{2} - \frac{\sin 2Ka}{4K} \right) + \frac{1}{2K_2} \left(\cos Ka + \frac{K_1}{K} \sin Ka \right)^2 \right\} \quad (I.4)$$

(A1)

角相関曲線の計算は統計モデルを用いて行う。このモデルによれば、角相関曲線は局所的な電子密度によって決定された角相関曲線を陽電子の存在確率で重みづけした平均として得られる。粗い近似として、金属内部の電子に対する角相関曲線 $I(\theta)_{inner}$ は自由電子の放射線として与えられると仮定する。一方、金属外部の電子に対する角相関曲線 $I(\theta)_{outer}$ は次式で与えられる。(A2)

$$I(\theta_{\perp})_{\text{outer}} = \text{const.} \int_0^{(\theta_F^2 - \theta_{\perp}^2)^{\frac{1}{2}}} \ln \frac{\{2m(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} + \{\theta_F^2 - (\theta_{\parallel}^2 + \theta_{\perp}^2)\}^{\frac{1}{2}}}{\{2m(E_F + W)\}^{\frac{1}{2}} - \{\theta_F^2 - (\theta_{\parallel}^2 + \theta_{\perp}^2)\}^{\frac{1}{2}}} \times \frac{2\pi\theta_{\parallel}}{\sqrt{\theta_{\parallel}^2 + \theta_{\perp}^2}} d\theta_{\parallel} \quad (I.5)$$

ここで $\vec{\theta} = \vec{p}/mc$ である。これらの近似を用いれば、表面の束縛ポテンシャルに束縛された陽電子が消滅することにより、生ずる角相関曲線は

$$I(\theta) = \alpha_1 I(\theta)_{\text{inner}} + \alpha_2 I(\theta)_{\text{outer}} \quad (I.6)$$

で与えられる。

式(I.6)の結果に、陽電子が束縛されていることによる運動量分布のボケを測定系の実効分解能 σ として取り入れる。 σ は次の式で与えられる。^(A3)

$$\sigma^2 = \sigma_g^2 + \langle \sigma_{\text{pos}}^2 \rangle + \frac{k_B T}{(mc)^2} \quad (I.7)$$

$\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す。こ

の式の右辺第1項は測定系の幾何学的分解能，第3項は熱エネルギーに由来する項である。陽電子の束縛の効果による $\langle \sigma_{\text{pos}}^2 \rangle$ は，運動エネルギー E_+ を用いて

$$\langle \sigma_{\text{pos}} \rangle = 2E_+ / 3mc^2 \quad (\text{I.8})$$

で表わされる。

観測される角相関曲線 $I_{\text{obs}}(\theta)$ は式(I.7)を標準偏差とするガウス分布 $g(\theta)$ で式(I.6)を重ねることにより得られる。

$$I_{\text{obs}}(\theta) = \int I(\theta') g(\theta - \theta') d\theta' \quad (\text{I.9})$$

この式(I.9)は，パラメータ V_1, V_2, E_+ の関数である。すなわち $g(\theta), I(\theta)$ はこれらのパラメータを代入して計算：

することができる。しかし V_1 , V_2 の値
 についてはすでに Hodges と Stott により
 理論的に計算され^(A4)ているのでその値を
 使用することとし、式 (I.9) を観測さ
 れた角相関曲線と比較することによ
 り陽電子の束縛エネルギー $E_b (\equiv V_1 - E_+)$
 を求めた。すなわち、 E_b を仮りに与え
 て式 (I.9) により角相関曲線を計算
 して実験と比較して二乗偏差値を計算
 する。式 (I.3) を満足する範囲で E_b の
 値を変化させ二乗偏差値が最少とす
 る E_b を陽電子の束縛エネルギーとした。
 計算には、東北大学計算センターの計
 算機を用いた。得られた E_b は Al 2⁺ は、
 1.1 eV, Zn 2⁺ は 0.1 eV, Cd 2⁺ は 0.1 eV,
 Pb 2⁺ は 0.95 eV である。Zn と Pb に対する
 値は Al と Pb に較べて小さすぎるがこの
 原因は第 4 章 6.3 で述べた。尚 Al 中の
 転位に対する陽電子の束縛エネルギー

(A4)
K 対 L 2 は 0.57 eV を求められ 2 になる。

Appendix II ポジトロニウムの生成

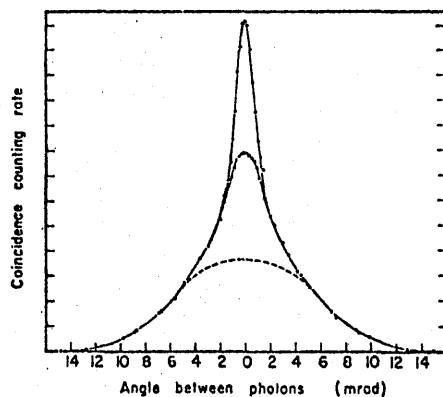
a. 負の仕事関数

Ni超微粒子試料を適度に酸化することにより、 $\phi = 0$ の回りにsingletポジトロニウムの生成を示す鋭いピークが出現した。観測された鋭いピーク(以後 narrow component)の生成は、金属試料では初めて発見された現象である。角相関曲線の narrow componentは、希ガス液体や有機液体では普通に観測され、寿命の測定、電場および磁場下の測定等により、singletポジトロニウムの消滅によるものであることが確かめられている。^(A5) 固体での narrow componentの存在は、有機物、水晶および氷などで報告されている。^(A6)

最近報告された SiO_2 の超微粒子(50~400 Å直径)の角相関曲線には、図A-1に示すように、ポジトロニウム・

ピークが表われている。(A7) このピークの出現は、 SiO_2 超微粒子内部で生成されたポジトリウムが超微粒子の外に拡散放出され消滅するという過程で説明されている。(A8)

バルクの金属では、電子と陽電子との結合状態であるポジトリウムは形成されない。(A9) しかし、金属超微粒子から陽電子が放出され、直ちに表面で電子と結合してポジトリウムを生成する可能性については次のように考え



図A-1. SiO_2 超微粒子の角相関曲線:文献(A7)より引用

ることができ^(A10)る。

まず陽電子の仕事関数 ϕ_p を次の式で定義する。

$$\phi_p = -E_{\text{corr}} - E_0 - D \quad (\text{II.1})$$

ここで、 E_{corr} は電子と陽電子との相関エネルギー、 E_0 は金属内部での陽電子の基底状態のエネルギー、 D は表面2重層のエネルギーである(図31, 94頁参照)。式(II.1)により計算された ϕ_p の値を表Iに示す。 ϕ_p はほとんどの金属に対して正の値を持つことがわかる。 ϕ_p が負の値をとることは、陽電子が $|\phi_p|$ の運動エネルギーを持って金属から放出されることを意味する。最近の実験結果はAuから陽電子が放出されることを示し^(A11)表Iの結果を裏付けている。これに対して、ポジットは二重層を金属中

から取出すのに必要なエネルギー，す
 ばわちポジトロニウムの仕事関数は，

表I 陽電子の仕事関数(理論値);文献(A10)より引用.

| Element | E_0 (Ry) | E_{corr} (Ry) | D (Ry) | ϕ_p (Ry) | ϕ_{ps} (Ry) |
|---------|------------|-----------------|----------|---------------|------------------|
| Li | 0.13 | -0.54 | 0.09 | 0.32 | 0.05 |
| Na | 0.13 | -0.52 | 0.05 | 0.34 | 0.04 |
| K | 0.10 | -0.51 | 0.02 | 0.38 | 0.06 |
| Rb | 0.09 | -0.51 | 0.01 | 0.40 | 0.06 |
| Cs | 0.08 | -0.51 | -0.00 | 0.42 | 0.08 |
| Mg | 0.23 | -0.58 | 0.15 | 0.20 | -0.03 |
| Zn | 0.34 | -0.62 | 0.21 | 0.07 | -0.11 |
| Cd | 0.32 | -0.59 | 0.14 | 0.13 | -0.06 |
| Hg | 0.31 | -0.58 | 0.06 | 0.21 | 0.04 |
| Al | 0.35 | -0.65 | 0.25 | 0.05 | -0.14 |
| Ga | 0.33 | -0.63 | 0.15 | 0.15 | -0.02 |
| In | 0.31 | -0.60 | 0.10 | 0.19 | -0.02 |
| Tl | 0.30 | -0.59 | 0.03 | 0.26 | 0.04 |
| Sn | 0.34 | -0.63 | 0.09 | 0.20 | 0.02 |
| Pb | 0.32 | -0.62 | 0.02 | 0.28 | 0.07 |
| Cu | 0.31 | -0.58 | 0.34 | -0.07 | -0.23 |
| Ag | 0.31 | -0.55 | 0.22 | 0.02 | -0.19 |
| Au | 0.34 | -0.55 | 0.33 | -0.12 | -0.24 |

次の式で定義できる。

$$\phi_{ps} = \phi_p + \phi_e - U \quad (II.2)$$

ここで ϕ_e は電子の仕事関数， U はポジトロニウム内部結合エネルギーでその値は $0.5Ry$ である。 ϕ_p ， ϕ_e と較べて結合エネルギーが非常に大きいので，ほとんどすべての金属に対して ϕ_{ps} は負の値をとる。すなわち，金属中に陽電子が存在するならば，ポジトロニウムとして金属中から放出されやすいことを意味している。

通常の寸法の金属試料では，表面層の全体積に対する割合は極めて小さいから，熱陽電子が拡散により表面に達して表面から放出される確率はほとんど零と考えるよい。しかし，金属超微粒子では90%程度の陽電子が拡散によ

つて消滅以前に表面に達することが予想され、金属表面でポジトロニウムを形成することが期待できる。

角相関曲線の測定に用いた金属超微粒子の目かけの密度はバルク金属の10%を越えたい。したがって、試料内の金属超微粒子間の隙間の大きさは平均数100Åの直径を持つ。ポジトロニウムの放出が実現されるならば、放出されたポジトロニウムはこの隙間に自由なポジトロニウムとして存在することができると(A12)。

自由ポジトロニウムの $\frac{1}{4}$ はsinglet状態、 $\frac{3}{4}$ はtriplet状態で消滅する。triplet状態のポジトロニウムは3個の光子を放出して消滅するか、またはポジトロニウムの近傍の電子と対消滅する(pick off効果)。前者は2 π 角相関には寄与しない。また後者は、回りの電子状態を反映した

角相関と仔細鋭いピークには奇身しない。一方, singlet状態のポジトロニウムの消滅は, ポジトロニウムの重心の運動量を表わし, $\theta = 0$ を中心とする鋭いピークの角相関曲線を作る。^(A13)

しかし, 真空中およびAr雰囲気中の角相関曲線の測定結果には, $\theta = 0$ の回りの鋭いピークは見いだされていない。さらに τ 消滅の寿命は140 ns という非常に大きい値とされる^(A13)ことが示されているが, Auの超微粒子についての測定(第3章が参考)では, このような長寿命成分は観測されなかった。

式(II.2)で示されるポジトロニウムの仕事関数の表式に式(II.1)および電子の仕事関数に対する表式 $\phi_e = D - \mu_e$, (ここで μ_e は電子の化学ポテンシャル)を代入すれば次の式が得られる。

$$\phi_{ps} = -E_{\text{corr}} - E_o - \mu_e - U$$

(II.3)

遷移金属では貴金属よりもさらに d 電子の空間的広がりが多いため、イオン電荷の遮蔽が不完全となり陽電子のポテンシャルも大きくなり、 E_o の値は貴金属の場合よりも一層大きくすると予想される。さらに、 μ_e も $s-d$ 相互作用により貴金属と同様に大きい値を持つ^(A10) から、遷移金属では、陽電子の仕事関数、ポジトリウム⁺の仕事関数ともに負の大きい値をとると考えられる。それにもかかわらず、図26のNi, Pdの真空中の実験結果には narrow component が見い出されず、これらの金属からのポジトリウム⁺の放出に関してはむしろ否定的な結果が得られた。

b. ORE GAP モデル

ポジトロニウムの生成に関する定量的研究はほとんど行われていないが、Ore gapモデル^(A13)を基礎としてこれに修正を加え金属超微粒子におけるポジトロニウムの生成についての議論を行う。

Ore gapモデルを理解するため、最初に、気体中におけるポジトロニウムの形成を考える。陽電子源から放出された高エネルギー ($\sim 1\text{MeV}$) の陽電子は、気体分子と衝突してそれらにイオン化すると同時に陽電子自身もエネルギーを失う。このエネルギー損失の過程でポジトロニウムが形成される場合を考えよう。陽電子の運動エネルギー、気体分子のイオン化エネルギーおよび最低の励起エネルギーをそれぞれ E_p , V_1 および V_2 とすると、生成されたポジト

正イオン運動エネルギー E_{ps} は、
 $E_p - V_i + U$ で与えられる。ここで U は
 正イオン内部結合エネルギー
 である。 E_{ps} が $U - (V_i - V_1)$ より大きい
 場合には、正イオンは気体分子
 との衝突で、励起状態の電子と自由正
 陽電子に解離することが出来る。しか
 が、正イオンが安定に存在
 するためには、 $E_{ps} < U - (V_i - V_1)$ 、すな
 わち $E_p < V_1$ の条件が満たされなければ
 ならない。また、自由正イオン
 での $E_{ps} > 0$ であるから、 $E_p > V_i - U$
 が成立つ必要がある。したがって正
 イオンが自由状態に存在するた
 めには、陽電子のエネルギーが次の不
 等式を満足しなければならない。

$$V_1 > E_p > V_i - U$$

(II.4)

式(II.4)で示される陽電子のエネルギーの範囲を Ore gap と呼ぶ。すなわち、ポジトロニウムが安定に存在するためには、陽電子のエネルギー E_p が Ore gap の中にあることが必要となる。

これに対して、液体や固体のような凝縮相の中では、陽電子およびポジトロニウムとそれらを取り囲む原子、分子との相互作用が気体中での相互作用に較べて非常に大きい。したがって、式(II.4)で与えられた条件は相互作用の影響を取り入れて修正されるなければならない。陽電子またはポジトロニウムを物質中から外に取り出すのに要するエネルギーをそれぞれ E_p^B および E_{ps}^B とする。凝縮相中では、陽電子は気体中よりも E_p^B だけ低いエネルギー状態を取る。したがって、 $E_{ps}^B > U - (V_i - V_f) - E_p^B$ のエネルギー E_{ps}^B を持つポジトロニウム

は、最低の励起状態（エネルギー $- (V_i - V_j)$ ）の電子と $-E_p^B$ の状態の陽電子とに解離することが出来る。また、ポジトロンも $-E_{ps}^B$ の状態を取り得るから、式 (II.4) で与えられた Ore gap は次式のように修正される。

$$V_i - E_p^B > E_p > V_i - U - E_{ps}^B \quad (II.5)$$

金属ではフェルミ・エネルギー $-$ が伝導バンドの中に存在するから、最低の励起エネルギー $- V_i$ は零である。 V_i は、気体の場合にはイオン化エネルギーであるが、金属の場合には仕事関数である。金属における電子の仕事関数は数 eV の大きさである。 E_p^B および E_{ps}^B は、それぞれ陽電子およびポジトロンニウムの仕事関数である。陽電子の仕事関数は、表 I に示すように、ほとんどの単純金

属では数eV以下である。一方金属中におけるポジトリウム⁺のエネルギー固有値は、すべて正の大きさ付値、10 eV以上と作る。^(A9) 表 I の ϕ_{ps} は金属中のポジトリウム⁺の状態を正確に解いた結果では好く、電子と陽電子が独立に放出されるというモデルである。これらの値を式(II.5)に代入してみると、Ore gapが存在しないことがわかる。

本研究で測定したバルク試料のすべてと酸化されていない超微粒子のすべてにおけるポジトリウム・ピークが観測されないことは上述の議論の正しさを裏付けるものと考えられるであろう。

ポジトリウム・ピークが観測されたのはNi超微粒子を酸化させた場合で、空気に曝すようにして作製し、その状態で測定したNi超微粒子ではピーク

クの出現は見られず。酸化の程度を進めるにつれて、始めはポジトロニウム・ピークが成長しやがて極大に達したのち減少し、十分酸化させるとピークは消滅する(A14)。このようなポジトロニウムの生成は次の機構によつて説明することができる。

陽電子源から放出された高エネルギーの陽電子は、主に微粒子の内部が熱陽電子となる。熱陽電子の大部分は表面の束縛ポテンシャルに束縛されるが、一部は低エネルギーの陽電子として超微粒子の外に放出される。すなわち、ポジトロニウムの生成に関しては、超微粒子の内部は低エネルギー陽電子を放出する moderator として考えることができる。表面が十分清浄であれば、放出された陽電子は再び他の超微粒子に衝突し、その表面の束縛ポテンシャルに

捕えられその場所で消滅する。表面が酸化物に被われている場合にはこの酸化物層内における Ore gap を求めることにより、ポジトロン生成の可能性を議論することが出来る。

3d遷移金属にはいずれも M・O型 (Mは金属, Oは酸素) の酸化物の存在が報告(A15), (A16) されている。酸化物を問題にする場合式(II.5)の V_i は酸化物のバンド・ギャップ, V_i は仕事関数である。3d遷移金属の酸化物(MO)では, バンド・ギャップは $4 \sim 5 \text{ eV}^{(A16)(A17)}$ である。 V_i は仕事関数の測定から 5 eV 程度と推定できる(A18)。陽電子の束縛エネルギー E_p^{BS} は, アルカリ金属の塩化物に対して $1 \sim 2 \text{ eV}$ の値が得られる(A13) いる。アルカリ金属の塩化物がイオン結合であるのに対して, MO酸化物は共有結合性が強いので, 陰イオンが陽電

子を束縛する効果はイオン結晶の場合より小さい^{(A18)(A19)}。したがって、 E_p^0 は高々1 eVの程度と評価される。ポジトニウムは電氣的に中性な準原子であるから、陽電子だけの場合に比較して外界との相互作用は弱く、金属超微粒子の表面酸化の初期段階のように酸化物に囲まれた大きな空隙間の中にポジトニウムが存在する場合には、その相互作用はほとんど零とされる。式(II.5)に上記の数値を代入すれば、

$$4 \sim 5 \text{ (eV)} > E_p > 0 \sim 2 \text{ (eV)} \quad (\text{II.6})$$

となり、この場合には Ore gap が出現する。遷移金属から放出される陽電子の運動エネルギーは1~2 (eV) である^(A20)から、ちょうど Ore gap の条件は満足されることとなる。

酸化の進行にともない、表面の酸化層の構造がバルクの酸化物の構造に近づき酸化層内の間隙は減少する(AH)。

この間隙の減少は ϵ_{ps} を増大させる。すなわち、格子間隔などの小さい間隙ではポジトロンは存在できない。さらに、酸化により超微粒子内部の金属部分も減少するため、金属部分で熱陽電子となり外部に飛び出す陽電子の数は減少する。この低エネルギー陽電子の減少と、 ϵ_{ps} の増加によるOre gapの減少あるいは消滅により、酸化の進んだ段階ではポジトロンの生成が減少あるいは停止するものと考えられる。

References

- (1) "Positron Annihilation" eds. A. T. Stewart and L. O. Roelling, (Academic Press Inc., New York, 1967).
"Antimatter-Matter Interaction I. Positrons and Positronium" ed. R. H. Lambrecht, (Brook-Haven National Laboratory, Upton, New York, 1975). 文献集, 1974年までの陽電子に関する文献がほとんど集録してある。
- (2) "固体物理" 特集号 No. 12 (1975).
超微粒子に関する主な論文が巻末に集録してある。
- (3) R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan 17 (1962) 975.
- (4) J. H. P. Watson, Phys. Rev. B2 (1970) 1282.
- (5) M. Ichikawa, "固体物理" 特集号 No. 12 (1975) 43.
- (6) R. P. Berman and A. E. Curzon, Canad. J. Phys. 52 (1974) 923.
M. Takagi, "物性研究" 15 (1975) 29.
- (7) Y. Masuda, "日本物理学会会誌" 23 (1975) 536.
S. Kobayashi, "固体物理" 10 (1975) 536.
- (8) See, for example, "Positron Studies of Condensed Matter" by R. N. West, Advances in Phys. 22 (1973) 263.
- (9) P. M. A. Dirac, "The Principles of Quantum Mechanics" (Oxford University Press, Forth Edition, 1958).
- (10) R. A. Ferrell, Rev. Mod. Phys. 28 (1956) 299.
- (11) See, for example, "The Many-Body Problems in Quantum Mechanics" by N. H. March, W. H. Young and S. Sampanthar, (Cambridge University Press, 1967).
- (12) J. P. Carbotte and H. L. Arora, Canad. J.

- Phys. 45 (1967) 387.
- (13) S. Berko and F. Hereford, Rev. Mod. Phys. 28 (1956) 299.
- (14) G. Lang, S. DeBenedetti and R. Smoluchowski, Phys. Rev. 99 (1955) 596.
- (15) N. Wada, "固体物理" 特集号 No. 12 (1975) 57.
- (16) K. Kimoto, "日本金属学会会報" 12 (1973) 107.
- (17) S. Matsuo, H. Miyata and S. Noguchi, Japan J. appl. Phys. 13 (1974) 351.
- (18) K. Kimoto, "固体物理" 1 (1966) 12.
- (19) T. Fujita, K. Oshima and N. Wada, J. Phys. Soc. Japan 27 (1969) 1459.
- (20) I. Miura, K. Suga and T. Matano, "放射線計測学" ed. S. Abiko, (Shokabo, Tokyo, 1960).
- (21) P. Quinttner, "Gamma-Ray Spectroscopy" (Akademiai Kiado, Budapest, 1972; Reprint by photolithography by Lewis Ltd., Tonbridge, England).
- (22) W. A. Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Metals" (Benjamin, New York, 1966).
- (23) O. Sueoka, "固体物理" 6 (1971) 151, 285.
- (24) M. J. Stott and P. Kubika, Phys. Rev. B11 (1975) 1.
- (25) J. C. Erskine and J. D. McGervey, Phys. Rev. 151 (1966) 615.
- (26) K. Fujiwara and O. Sueoka, J. Phys. Soc. Japan 21 (1966) 1947.
- K. Fujiwara, O. Sueoka and T. Imura, J. Phys. Soc. Japan 24 (1968) 467.
- B. W. Murray and J. D. McGervey, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 9.
- A. Thompson, B. W. Murray and S. Berko, Phys.

- Lett. 37A (1971) 461.
- W. Triftshauer and A. T. Stewart, J. Phys. Chem. Solids 32 (1971) 2717.
- H. H. Becker, P. Petijevich and W. Williams, J. Phys. F 1 (1971) 2717.
- S. Nanao, K. Kuribayashi, S. Tanigawa and M. Doyama, Phys. Lett. 38A (1972) 996.
- H. Morinaga, J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 996.
- M. Hasegawa, T. Suzuki and M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 85.
- (27) See, for example, "The Theory of The Properties of Metals and Alloys" by N. F. Mott and H. Jones, (Clarendon Press, Oxford, England, 1936).
- (28) H. Weisberg and S. Berko, Phys. Rev. 154 (1967) 249.
- (29) CH. Daue, D. Segers, L. Dorikens-Vanpraet and M. Dorikens, Phys. Status solidi (a) 17 (1973) 443.
- (30) C. H. Hodges and M. J. Stott, Solid State Commun. 12 (1972) 1049.
- (31) W. Brandt and R. Ripon, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 193.
- (32) R. Paulin and R. Ripon, Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 1241.
- (33) "Proceedings of 3rd International Conference on Positron Annihilation" eds. P. Hautojarvi and A. Seeger, (Springer, Berlin, 1975).
- (34) See, for example, "Electronic Structure of Metal Surface" by N. D. Lang, "Solid State Physics" eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and

- D. Turnbull, (Academic Press, New York and London) 28 (1973) 225.
- F. Seitz, "The Modern Theory of Solids" (McGraw-Hill, New York, 1940).
- D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. B1 (1970) 4555.
- J. A. Applebaum and Hamann, Phys. Rev. B6 (1972) 2166.
- C. E. Nash, Phys. Rev. B4 (1971) 3300.
- D. C. Langreth, Phys Rev. B5 (1972) 2842.
- B. R. Cooper and A. J. Bennett, Phys. Rev. B1 (1970) 4654.
- (35) W. Triftshauser, J. D. McGervey and R. W. Hendricks, Phys. Rev. B9 (1974) 3321.
- (36) M. Bertolaccini, A. Bisi, G. Gambarini and L. Zappa, J. Phys. C 4 (1971) 734.
- (37) M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T. Tanaka and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Japan 32 (1972) 1242, 1439.
- (38) A. Held and S. Kahana, Canad. J. Phys. 42 (1964) 1908.
- H. Kanazawa, Y. H. Ohtsuki and S. Yanagawa, Phys. Rev. 138 (1965) A1155.
- T. Pradhan and D. N. Tripathy, Nuovo Cimento LXII B (1969) 317.
- (39) M. Heinberg and L. Page, Phys. Rev. 107 (1957) 1589.
- (40) I. Ya. Dekhtyar, D. A. Levina and V. S. Mikhlenkov, Soviet Physics-Dokleady 9 (1964) 492.
- S. Berko and J. C. Erskine, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 307.

- J. H. Kusmiss, C. D. Esseltine, C. L. Snead and A. N. Goland, Phys. Lett. 32A (1970) 175.
- E. T. Micah and W. H. Young, Phys. Lett. 33A (1970) 391.
- B. T. A. Mackee, A. G. D. Jost and I. K. Mackenzie, Canad. J. Phys. 50 (1972) 415.
- D. C. Connors, V. H. C. Crisp and R. N. West, Phys. Lett. 33A (1970) 180.
- I. K. Mackenzie, Phys. Lett. 30A (1969) 115.
- B. T. A. McKee, W. Triftshauser and A. T. Stewart, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 358.
- O. Sueoka and T. Akahane, "日本物理学会会誌" 26 (1971) 586.
- M. Doyama, "日本物理学会会誌" 28 (1973) 601.
- (41) D. C. Connors and R. N. West, Phys. Lett. 30A (1969) 24.
- B. Bergersen and M. J. Stott, Solid Commun. 7 (1969) 1203.
- C. H. Hodges, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 284.
- (42) See, for example, "Introduction to Solid State Physics" by C. Kittel, (John Wiley & Sons, Inc. 1966)
- (43) P. Hautojarvi, Solid State Commun. 11 (1972) 1049.
- (44) J. R. Smith, Phys. Rev. 181 (1969) 522.
- (45) V. Heine and C. H. Hodges, J. Phys. C 5 (1972) 225.
- (45) C. H. Hodges and M. J. Stott, Phys. Rev. B7 (1973) 73.
- (47) D. A. L. Paul and R. L. Graham, Phys. Rev. 106 (1957) 16.

- (48) A. Greenberger, A. P. Mills, A. Thompson and S. Berko, Phys. Lett. A32 (1970) 72.
- (49) O. Mogensen, G. Kvajić, M. Eldrup and M. Milosević-Kvajić, Phys. Rev. B4 (1971) 71.
- (50) Y. Tsuchiya, S. Noguchi and M. Hasegawa, Phys. Lett. 54A (1975) 276.
- (51) P. R. Wallace, "Positron Annihilation in Solids and Liquids", "Solid State Physics" eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, (Academic Press, New York and London) 10 (1960) 1.
- (52) M. Cooper, Advances in Phys. 20 (1971) 453.
- (53) T. Fukamachi and S. Hosoya, "日本物理学会誌" 28 (1973) 389.
-
- (A1) W. Brandt, Appl. Phys. 5 (1974) 1.
- (A2) W. Triftshauser, J. D. McGervey and R. W. Hendricks, Phys. Rev. B9 (1974) 3321.
- (A3) P. Hautojarvi, Solid State Commun. 11 (1972) 1049.
- (A4) C. H. Hodges and M. J. Stott, Solid State Commun. 12 (1972) 1049.
- (A5) D. A. L. Paul and R. L. Graham. Phys. Rev. 106 (1957) 16.
 J. Wackerle and R. Stump, Phys. Rev. 106 (1957) 18.
 R. A. Ferrell, Phys. Rev. 108 (1957) 167.
 L. O. Roelling and T. M. Kelly, Phys. Rev. Lett. 18 (1967) 387.
 J. P. Hernandez and S. I. Choi, Phys. Rev. 188 (1969) 340.

- P. G. Varlashkin, Phys. Rev. A3 (1971) 1230.
 V. I. Goldanskii, "Positron Annihilation"
 eds. A. T. Stewart and L. O. Roelling,
 (Academic Press, New York and London, 1967)
 183.
- (A6) R. L. De Zafra and W. T. Joyner, Phys. Rev.
112 (1958) 19.
 A. Greenberger, A. P. Mills, A. Thomson and
 S. Berko, Phys. Rev. Lett. A32 (1970) 72.
 L. Smedskjær and B. Dannefær, J. Phys. C 7
 (1974) 2603.
- (A7) F. R. Steldt and P. G. Varlashkin, Phys. Rev.
B5 (1972) 4265.
- (A8) A. Gainotti and Ghezzi, Phys. Rev. Lett. 24
 (1970) 349. J. Phys. C 5 (1972) 770.
- (A9) A. Held and S. Kahana, Canad. J. Phys. 42
 (1964) 1908.
 H. Kanazawa, Y. H. Ohtsuki and S. Yanagawa,
 Phys. Rev. 138 (1965) A1155.
 T. Pradhan and D. N. Tripathy, Nuovo Cimento
 LXII B. (1969) 317.
- (A10) C. H. Hodges and M. J. Stott, Phys. Rev. B7
 (1973) 73.
- (A11) D. G. Costello, D. G. Groce, D. F. Herring
 and J. Wm. McGowan, Phys. Rev. B5 (1972)
 1443.
- (A12) W. Brandt and I. Sprin, Phys. Rev. 142 (1966)
 231.
- (A13) R. A. Ferrell, Rev. Mod. Phys. 28 (1956) 308.
- (A14) Y. Tsuchiya, S. Noguchi and M. Hasegawa,
 Phys. Lett. 54A (1975) 276.
- (A15) D. Adler, "Solid State Physics" eds. H.

Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull,
(Academic Press, New York and London, 1968)
21.

- (A16) L. F. Matteies, Phys. Rev. B5 (1972) 290,
306.
- (A17) G. K. Wertheim and S. Hufner, Phys. Rev.
Lett. 28 (1972) 1028.
- (A18) K. R. Lawless, Rep. Prog. Phys. 37 (1974)
231.
- (A19) M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Chiba, T.
Tanaka and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Japan
32 (1972) 1242.
- (A20) S. Pendyala, P. W. Zitzwitz, J. Wm McGowan
and H. R. Orth, Phys. Lett. 43A (1973) 298.
P. G. Coleman, T. C. Griffith and G. R.
Heyland, Proc. R. Soc. London A331 (1973)
561.
S. Pendyala, D. Bartell, F. E. Girourd and
J. Wm. McGowan, Phys. Rev. Lett. 33 (1974)
1031,